

УДК 547.518

АЛКОГОЛИЗ БИНОРА-S СПИРТАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2019 г. Р. И. Аминов*, Р. И. Хуснутдинов

ФГБУН «Институт нефтехимии и катализа РАН»,
450075, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 141
*e-mail: inklab4@gmail.com

Поступила в редакцию 13 июля 2018 г.
После доработки 10 февраля 2019 г.
Принята к публикации 10 февраля 2019 г.

Впервые установлено, что неорганические ионные жидкости катализируют алкоголиз гептациклического димера норборнадиена – гептацикло[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]тетрадекана (бинора-S) первичными и вторичными спиртами. Реакция проходит в условиях: 65–100°C за 6–14 ч путем региоизбирательного разрыва связи C⁴–C⁵ циклопропанового кольца бинора-S с образованием 10-экзо-алкоксигексацикло-[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадеканов с выходами 85–90%.

Ключевые слова: алкоголиз, бинор-S, спирты, неорганические ионные жидкости, катализ.

DOI: 10.1134/S0514749219050021

В последние годы в практику органического синтеза активно внедряются ионные жидкости [1]. Важной областью применения ионных жидкостей является катализ. В частности, алюминатные ионные жидкости катализируют алкилирование ароматических соединений олефинами [2–4], алкилхлоридами [5–6] и ацилирование хлористым ацетилом [7–9], селективное гидрирование [10], алкилирование и изомеризацию алканов [11–13] и полициклических углеводородов [14–16].

С целью поиска эффективных катализаторов алкоголиза гептацикло[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]тетрадекана (бинора-S) **1** по циклопропановому кольцу спиртами предпринято исследование в ряду алюминатных ионных жидкостей.

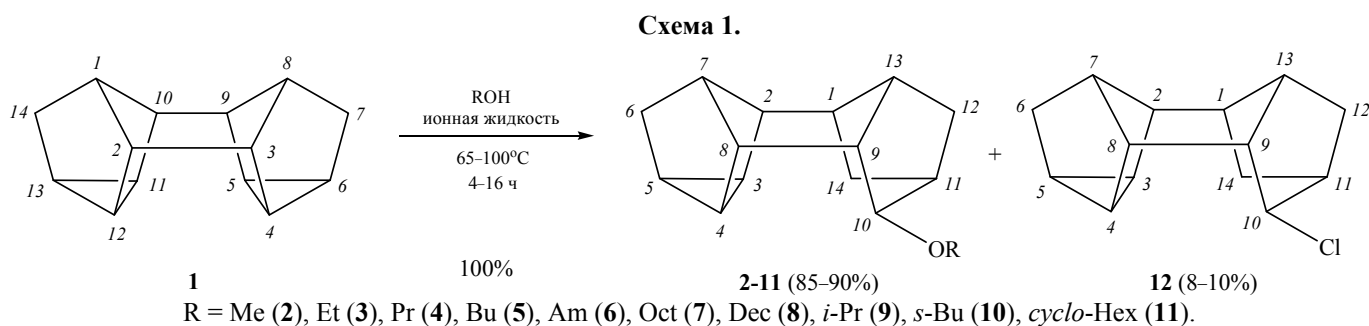
Согласно литературным данным [17, 18], алкоголиз бинора-S метанолом катализируют соединения палладия, родия и платины: PdCl₂, Pd(acac)₂, RhCl₃, Rh(acac)₃, H₂PtCl₆. В результате серии экспериментов установлено, что алкоголиз бинора-S первичными и вторичными спиртами (метанолом, этанолом, пропан-1-олом, пропан-2-олом, бутан-1-олом, бутан-2-олом, 2-метилпропан-2-олом, пентан-1-олом, октан-1-олом, декан-1-олом, циклогексанолом) катализируют следующие неорганические ионные жидкости: [Et₃NH]⁺–[Zn₂Cl₅][–], [Et₃NH]⁺–[Sn₂Cl₅][–], [Et₃NH]⁺–[Al₂Cl₇][–], [Et₃NH]⁺–[Al₂Cl₇][–]–

CuSO₄, [Et₃NH]⁺–[Fe₂Cl₇][–], [Et₃NH]⁺–[FeCl₄][–], EMIM⁺–AlCl₄[–], BMIM⁺–BF₄[–], лучшей из которой является [Et₃NH]⁺–[Al₂Cl₇][–] с добавкой CuSO₄. Сульфаты меди, никеля, кобальта при добавлении к ионной жидкости образуют более эффективную каталитическую систему [19]. Ионные жидкости, будучи полярными растворителями, являются средой, в которой указанные соли легко диссоциируют на катионы и анионы, в связи с чем, вероятно образование комплекса между компонентами непосредственно при формировании каталитической системы. Лучшее промотирующее действие сульфатов меди, никеля и кобальта можно объяснить их большей полярностью.

Реакция проходит путем региоизбирательного раскрытия связи C⁴–C⁵ циклопропанового кольца с образованием 10-экзо-алкоксигексацикло-[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадеканов **2–11**. Во всех опытах образуется 10-экзо-хлоргексацикло-[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан **12** (выход 8–10%) – продукт взаимодействия бинора-S с HCl, входящего в состав катализатора (схема 1).

Соединения **2–11** выделены в индивидуальном виде с помощью колоночной хроматографии (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 10:1).

Образование эфиров **2–11** путем селективного разрыва связи C⁴–C⁵ в молекуле бинора-S доказано



на основании данных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C и сравнением с известными спектрами 10-экто-метоксигексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекана [17]. В спектрах ЯМР ^1H эфира **2** имеются сигналы при 3.41 и 3.26 м.д. Они принадлежат протону при C^{10} и группе CH_3O группе соответственно [17]. В спектре ЯМР ^{13}C эфира **2** имеются характеристические сигналы углеродного атома C^{10} при 87.35 м.д. (83.27 м.д. [17]) и группы CH_3O при 55.43 м.д. (55.35 м.д. [17]). Указанный набор сигналов имеется и в спектрах остальных эфиров **3-11**.

Опыты с участием спиртов $\text{C}_1\text{-C}_4$ удобно проводить при температурах их кипения. Опыты с высшими спиртами проводили при 100°C. Дальнейшее увеличение температуры нежелательно из-за протекания побочной реакции межмолекулярной дегидратации спиртов с образованием эфиров и выделением воды, которая дезактивирует катализатор.

В таблице приведены условия реакции, при которых достигается полная конверсия бинора-S. Как видно из таблицы, продолжительность реакции зависит от природы спирта. Для первичных спиртов $\text{C}_1\text{-C}_4$ время реакции составляет 6 ч, в случае высших и вторичных спиртов для достижения полной конверсии бинора-S необходимо более длительное нагревание.

Максимальная конверсия бинора-S **1** наблюдается при соотношении [1]–[ионная жидкость] 10:1. При увеличении концентрации ионной жидкости (2÷5:1) наблюдается изменение соотношения продуктов реакции **2-11:12** до 2:1, а при уменьшении концентрации ионной жидкости (20:1) происходит снижение конверсии бинора-S **1** до 20%. В случае реакции бинора-S с *трет*-бутиловым спиртом конверсия соединения **1** не превышает 5%. Выход хлорпроизводного **12** не зависит от природы спирта и условий реакции и составляет 8–10%.

Условия реакции бинора-S **1** со спиртами в присутствии ионной жидкости $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^- \text{--CuSO}_4$.

Спирт	Температура реакции, °C	Время, ч	Выход эфира, %
Метанол	65	6	(2) 90
Этанол	75	6	(3) 89
Пропан-1-ол	90	6	(4) 89
Бутан-1-ол	95	6	(5) 89
Пентан-1-ол	95	7	(6) 88
Октан-1-ол	100	8	(7) 87
Декан-1-ол	100	12	(8) 85
Пропан-2-ол	80	10	(9) 88
Бутан-2-ол	95	14	(10) 87
Циклогексанол	100	10	(11) 86
<i>трет</i> -Бутиловый спирт ^a	85	16	(13) 3

^a Конверсия соединения **1** ≤ 5%

Учитывая образование хлорпроизводного **2** можно предположить, что эфиры **2–11** являются вторичными продуктами, т.е. вначале бинор-S реагирует с HCl, образуя хлорид **12**, который подвергается алкоголизу. Для проверки данного предположения были проведены опыты с заведомо взятым 10-экто-хлоргексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадеканом **12** со спиртами в присутствии и в отсутствие ионной жидкости. Попытки оказались безуспешными: спирты и хлорпроизводное **12** возвращались из реакции неизменными.

Таким образом, установлено, что неорганические ионные жидкости катализируют алкоголиз бинора-S спиртами по циклопропановому кольцу. Реакция проходит с селективным разрывом связи C⁴–C⁵ в молекуле бинора-S **1** с образованием 10-экто-алкоксигексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадеканов **2–11** с выходом 85–90%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C зарегистрированы на приборе Bruker Avance-III 400 Ascend (400 МГц для ¹H и 100 МГц для ¹³C в CDCl₃). Масс-спектры снимали на приборе Shimadzu GCMS-QP2010Plus (капиллярная колонка SPB-5 30 м×0.25 мм, газ носитель – гелий, температура программирования от 40 до 300°C со скоростью 8 град/мин, температура испарения 280°C, температура ионного источника 200°C, энергия ионизации 70 эВ). ИК спектры снимали на приборе Bruker Vertex-70v. Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе фирмы Karlo Erba, модель № 1106. Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом газожидкостной хроматографии на приборе Shimadzu GC-9A, GC-2014 [колонка 2 м×3 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-NMDS, температурный режим от 50 до 270°C со скоростью 8 град/мин, газ-носитель – гелий (47 мл/мин)].

Исходные реактивы – метанол, этанол, пропан-1-ол, пропан-2-ол, бутан-1-ол, бутан-2-ол, трет-бутиловый спирт, пентан-1-ол, октан-1-ол, декан-1-ол, циклогексанол – коммерческие реактивы, тщательно высушивали по известным методикам [20].

Реакции бинора-S (1) со спиртами (общая методика). В стеклянный реактор (50 мл) в атмосфере аргона загружали 0.5 г (10 ммоль) гепта-

цикло[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]тетрадекана **1**, 0.85–3 мл (20–80 ммоль) ROH (R = Me, Et, Pr, *i*-Pr, Bu, *s*-Bu, *t*-Bu, C₅H₁₁, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁, *цикло*-C₆H₁₁) и 0.1 г (1 ммоль) ионной жидкости. Реакцию проводили 4–16 ч при постоянном перемешивании при 65–100°C. После завершения реакции реакционную массу фильтровали через слой оксида алюминия (элюент – петролейный эфир). Растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Продукты реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии (силикагель фирмы Acgus (0.060–0.200 мм, элюент – петролейный эфир–этилацетат, 10:1).

10-экто-Метоксигексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]-тетрадекан (2). Выход 0.45 г (90%), т.кип. 85–86°C (0.1 мм рт.ст.), 85°C (0.1 мм рт.ст.) [17], *n*_D²⁰ 1.5255. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3053, 2930, 1462, 1078, 809. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.96 т (1H, ¹J 5.2, ²J 4.8 Гц), 1.05 т (1H, ¹J 4.8, ²J 5.2 Гц), 1.24–1.29 м (1H), 1.11–1.16 м (2H), 1.50–1.60 м (2H), 1.31 с (2H), 1.86–1.89 м (2H), 1.76 с (1H), 2.03–2.05 м (2H), 1.94–1.96 м (1H), 2.22 д (1H, ¹J 4.4 Гц), 3.20–3.28 м (3H), 3.40 с (1H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.91, 15.50, 15.93, 30.49, 32.64, 33.66, 34.60, 35.31, 36.41, 40.49, 41.50, 42.36, 44.25, 55.43, 87.35. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 216 (35) [M]⁺, 174 (22), 129 (18), 117 (22), 109 (36), 108 (20), 96 (100), 91 (37), 79 (19), 71 (39). Найдено, %: C 83.19; H 9.27. C₁₅H₂₀O. Вычислено, %: C 83.28; H 9.32.

10-экто-Этоксигексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]-тетрадекан (3). Выход 0.445 г (89%), т.кип. 92–94°C (0.1 мм рт.ст.), *n*_D²⁰ 1.5354. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3051, 2934, 1458, 1082. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.95–0.96 м (1H), 1.03–1.04 м (2H), 1.15–1.19 м (3H), 1.30–1.33 м (2H), 1.51–1.57 м (3H), 1.74–1.75 м (2H), 1.86–1.90 м (2H), 2.02–2.04 м (3H), 2.19 д (1H, ¹J 4.4 Гц), 3.39–3.44 м (2H), 3.49 с (1H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.94, 15.49, 15.64, 15.91, 30.60, 32.69, 33.66, 34.60, 35.45, 36.43, 40.51, 41.51, 42.91, 44.51, 62.89, 85.37. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 230 (84) [M]⁺, 201 (17), 185 (9), 138 (14), 92 (28), 45 (31), 29 (100). Найдено, %: C 83.50; H 9.58. C₁₆H₂₂O. Вычислено, %: C 83.43; H 9.62.

10-экто-Пропокси[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]-тетрадекан (4). Выход 0.445 г (89%), т.кип. 99–102°C (0.1 мм рт.ст.), *n*_D²⁰ 1.5380. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3053, 2956, 1461, 1354, 1096, 826. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.91–0.99 м (4H), 1.04–1.07 м (1H), 1.13–1.16 м (2H), 1.27–1.33 м (2H), 1.55–1.61 м (5H), 1.78 с (1H), 1.89–2.00 м (3H), 2.06 д (2H, ¹J 9.6 Гц), 3.28–3.42 м (2H), 2.21 с (1H), 3.50 с (1H). Спектр ЯМР

^{13}C , δ , м.д.: 10.78, 14.94, 15.50, 15.91, 23.25, 30.60, 32.71, 33.67, 34.61, 35.46, 36.44, 40.54, 41.52, 42.95, 44.51, 69.49, 85.39. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 244 (90) $[M]^+$, 202 (50), 124 (100), 117 (57), 95 (44), 91 (94), 82 (43), 79 (51), 57 (75), 43 (45). Найдено, %: С 83.64; Н 9.88. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$. Вычислено: С 83.55; Н 9.90.

10-экто-Бутоксигексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]-тетрадекан (5). Выход 0.445 г (89%), т.кип. 108–110°C (0.1 мм рт.ст.), n_{D}^{20} 1.5375. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3053, 2956, 1462, 1354, 1098, 797. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.90–0.99 м (4Н), 1.04–1.07 м (1Н), 1.13–1.15 м (2Н), 1.33–1.38 м (4Н), 1.53–1.58 м (5Н), 1.78 с (1Н), 1.88–1.96 м (3Н), 2.05 д (2Н, J 9.6 Гц), 2.22 с (1Н), 3.37–3.40 м (2Н), 3.50 с (1Н). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.98, 14.94, 15.50, 15.91, 19.54, 30.60, 32.19, 32.71, 33.67, 34.61, 35.46, 36.44, 40.54, 41.52, 42.93, 44.52, 67.52, 85.42. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 258 (85) $[M]^+$, 138 (87), 129 (44), 117 (58), 95 (49), 91 (99), 82 (43), 79 (53), 57 (100), 41 (52). Найдено, %: С 83.56; Н 10.23. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$. Вычислено, %: С 83.67; Н 10.14.

10-экто-(Пентилокси)гексацикло- [9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]-тетрадекан (6). Выход 0.44 г (88%), т.кип. 116–117°C (0.1 мм рт.ст.), n_{D}^{20} 1.5345. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3053, 2955, 1462, 1354, 1099, 809. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.90–0.93 м (4Н), 0.98 т (1Н, 1J 4.8, 2J 5.2 Гц), 1.06 т (1Н, 1J 5.2, 2J 4.8 Гц), 3.51 с (1Н), 1.14–1.18 м (2Н), 1.31–1.35 м (7Н), 1.54–1.61 м (4Н), 1.79 с (1Н), 1.89–1.97 м (3Н), 2.05–2.08 м (1Н), 2.22 д (1Н, J 4 Гц), 3.37–3.40 м (2Н). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.08, 14.94, 15.50, 15.91, 22.59, 28.55, 29.79, 30.61, 32.71, 33.68, 34.62, 35.47, 36.45, 40.55, 41.53, 42.94, 44.53, 67.87, 85.43. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 272 (88) $[M]^+$, 152 (84), 129 (48), 117 (56), 95 (54), 91 (100), 82 (53), 79 (58), 57 (56), 41 (87). Найдено, %: С 83.69; Н 10.01. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$. Вычислено, %: С 83.77; Н 10.36.

10-экто-(Октилокси)гексацикло- [9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]-тетрадекан (7). Выход 0.435 г (87%), т.кип. 141–143°C (0.1 мм рт.ст.), n_{D}^{20} 1.5355. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3053, 2924, 2853, 1462, 1354, 1100, 809, 724. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.88–0.92 м (4Н), 0.99 т (1Н, 1J 4.8, 2J 5.2 Гц), 1.07 т (1Н, 1J 5.2, 2J 4.8 Гц), 1.14–1.19 м (2Н), 1.30–1.34 м (10Н), 1.54–1.62 м (5Н), 1.80 с (1Н), 1.89–1.97 м (4Н), 2.06–2.08 м (2Н), 2.23 д (1Н, J 4.4 Гц), 3.37–3.41 м (2Н), 3.51 с (1Н). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.08, 14.94, 15.50, 15.91, 22.67, 26.36, 29.30, 29.49, 30.09, 30.61, 31.85, 32.71, 33.68, 34.62, 35.47, 36.45, 40.55, 41.53, 42.94, 44.53, 67.90, 85.43. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 314 (100) $[M]^+$, 202 (68), 117 (58), 95

(61), 91 (96), 83 (62), 79 (56), 57 (91), 43 (70), 41 (54). Найдено, %: С 83.93; Н 10.79. $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}$. Вычислено, %: С 84.01; Н 10.90.

10-экто-(Децилокси)гексацикло- [9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]-тетрадекан (8). Выход 0.425 г (85%), т.кип. 159–160°C (0.1 мм рт.ст.), n_{D}^{20} 1.5348. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3053, 2926, 2855, 1464, 1354, 1100, 809. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.88–0.92 м (4Н), 0.99 т (1Н, 1J 5.2, 2J 4.8 Гц), 1.07 т (1Н, 1J 4.8, 2J 5.2 Гц), 1.14–1.18 м (2Н), 1.28–1.34 м (15Н), 1.54–1.60 м (5Н), 1.79 с (1Н), 1.89–1.97 м (3Н), 2.06–2.08 м (2Н), 2.23 д (1Н, J 4.4 Гц), 3.38–3.41 м (2Н), 3.51 с (1Н). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.12, 14.94, 15.50, 15.91, 22.69, 26.35, 29.34, 29.52, 29.59, 29.63, 30.08, 30.61, 31.91, 32.71, 33.68, 34.62, 35.47, 36.45, 40.55, 41.53, 42.94, 44.53, 67.89, 85.43. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 342 (100) $[M]^+$, 222 (62), 202 (69), 117 (49), 95 (57), 91 (78), 83 (60), 79 (46), 57 (69), 43 (72). Найдено, %: С 84.04; Н 10.83. $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}$. Вычислено, %: С 84.15; Н 11.18.

10-экто-(Пропан-2-ил)окси]гексацикло- [9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]-тетрадекан (9). Выход 0.44 г (88%), т.кип. 93–95°C (0.1 мм рт.ст.), n_{D}^{20} 1.5356. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3052, 2965, 1462, 1332, 1083, 808. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.00–1.01 м (1Н), 1.04–1.07 м (1Н), 1.13–1.18 м (9Н), 1.28–1.34 м (3Н), 1.54–1.62 м (2Н), 1.786 с (1Н), 1.89–1.96 м (3Н), 2.04–2.08 м (1Н), 2.15 д (1Н, J 4 Гц), 3.59–3.68 м (2Н). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 15.01, 15.47, 15.88, 22.63, 23.02, 30.71, 32.68, 33.68, 34.62, 35.48, 36.51, 40.46, 41.54, 43.56, 45.00, 68.14, 82.58. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 244 (36) $[M]^+$, 202 (67), 131 (35), 129 (36), 124 (37), 117 (50), 105 (32), 91 (100), 79 (52), 57 (75), 43 (34). Найдено, %: С 83.47; Н 9.96. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$. Вычислено, %: С 83.55; Н 9.90.

10-экто-(Бутан-2-ил)окси]гексацикло- [9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]-тетрадекан (10). Выход 0.435 г (87%), т.кип. 112–114°C (0.1 мм рт.ст.), n_{D}^{20} 1.5320. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3051, 2964, 1460, 1358, 1089, 806. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.90–0.94 м (4Н), 0.99–1.05 м (1Н), 1.13–1.15 м (2Н), 1.32–1.34 м (4Н), 1.52–1.61 м (5Н), 1.78 с (1Н), 1.89–1.97 м (3Н), 2.04–2.09 м (1Н), 2.15 с (1Н), 3.33–3.38 м (1Н), 3.63 с (1Н). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 10.26, 15.00, 15.51, 15.89, 20.14, 29.65, 30.65, 32.68, 33.71, 34.62, 35.43, 36.39, 40.27, 41.53, 43.06, 44.84, 73.24, 82.75. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 258 (79) $[M]^+$, 138 (52), 129 (63), 117 (77), 95 (51), 91 (93), 82 (44), 79 (23), 57 (100), 41 (38). Найдено, %: С 83.76; Н 10.25. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$. Вычислено, %: С 83.67; Н 10.14.

10-экзо-(Циклогексилокси)гексацикло-[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (11). Выход 0.43 г (86%), т.кип. 179–180°C (1 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5312. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2930, 2858, 1731, 1449, 1086, 798. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.96 т (1H, ¹J 4.8, ²J 5.2 Гц), 1.02 т (1H, ¹J 4.8, ²J 5.2 Гц), 1.11–1.15 м (2H), 1.19–1.31 м (8H), 1.50–1.61 м (4H), 1.73–1.75 м (3H), 1.86–1.93 м (4H), 2.01–2.05 м (2H), 2.13 д (1H, J 4 Гц), 3.21–3.24 м (1H), 3.63 с (1H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 15.03, 15.51, 15.90, 24.67, 29.93, 30.68, 32.68, 31.16, 33.35, 33.68, 34.62, 35.47, 36.49, 40.40, 41.56, 43.62, 45.01, 74.91, 82.38. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 284 (30) [M]⁺, 202 (100), 174 (46), 131 (30), 117 (42), 105 (29), 91 (68), 79 (39), 55 (65), 41 (32). Найдено, %: С 85.04; Н 10.01. C₂₀H₂₈O. Вычислено, %: С 84.45; Н 9.92.

10-экзо-Хлоргексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан (12). Выход 0.05 г (10%), т.пл. 38–39°C, 38.5–39°C [17]. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.85–0.91 м (1H), 0.99–1.01 м (1H), 1.08 т (1H, J 5.2 Гц), 1.21 т (1H, J 5.2 Гц), 1.29–1.31 м (1H), 1.34 с (2H), 1.42–1.47 м (1H), 1.66 (1H, J 4.8 Гц), 1.69 д (1H, J 4.8 Гц), 1.72 д (1H, J 4.8 Гц), 1.77 с (1H), 1.83–1.85 м (1H), 1.91–1.93 м (1H), 2.05–2.13 м (1H), 2.40–2.45 м (1H), 4.12 с (1H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.79, 14.97, 15.86, 32.06, 32.48, 33.81, 34.81, 35.70, 37.85, 40.09, 41.38, 48.03, 48.87, 66.32. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 220 (6) [M]⁺, 219 (35), 185 (99), 117 (54), 93 (56), 91 (100), 77 (38). Найдено, %: С 76.26; Н 7.60; Cl 16.14. C₁₄H₁₇Cl. Вычислено, %: С 76.18; Н 7.76; Cl 16.06.

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования соединений были выполнены с использованием уникального оборудования в Региональном центре коллективного пользования «Агидель».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 17-43-020155 р_а) и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (СП-1601.2018.1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Koch V.R., Miller L.L., Osteryoung R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5277. doi 10.1021/ja00433a037
- Qiao K., Deng Y., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *17*, 81. doi 10.1016/s1381-1169(01)00107-8
- Wilkes J.S., Frye J.S., Reynolds G.F. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3870. doi 10.1021/ic00168a011
- Xin H., Wu Q., Han M., Wang D., Jin Y. *Appl. Catal., A.* **2005**, *292*, 354. doi 10.1016/j.apcata.2005.06.012
- Sun X.W., Thao S.Q. *Pet. Sci.* **2011**, *8*, 495. doi 10.1007/s12182-011-0167-4
- Kim D.S., Ahn W.S. *Korean J. Chem. Eng.* **2003**, *20*, 39. doi 10.1007/bf02697182
- Boon J.A., Levisky J.A., Pflug J.L., Wilkes J.S. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480. doi 10.1021/jo00354a013
- Adams C.J., Earle M.J., Seddon K.R. *Chem. Commun.* **1998**, 2097. doi 10.1039/a805599h
- Xin-hua Y., Min C., Qi-xun, D., Xiao-nong C. *Chem. Eng. J.* **2009**, *146*, 266. doi 10.1016/j.cej.2008.09.022
- Adams C.J., Earle M.J., Seddon K.R. *Chem. Commun.* **1999**, 1043. doi 10.1039/a901302d
- Yoo K., Namboodiri V.V., Varma R.S., Smimiotis P.G. *J. Catal.* **2004**, *222*, 511. doi 10.1016/j.jcat.2003.11.018
- Zhang J., Huang C., Chen B., Ren P., Pu M. *J. Catal.* **2007**, *249*, 261. doi 10.1016/j.jcat.2007.04.019
- Rongan X., Rui Z., Xianghai M., Zhichang L., Jiaying M., Chunming X. *Pet. Sci.* **2011**, *8*, 219. doi 10.1007/s12182-011-0138-9
- Huang M.Y., Wu J.C., Shieu F.S., Lin J.J. *Fuel.* **2011**, *90*, 1012. doi 10.1016/j.fuel.2010.11.041
- Huang M. Y., Wu J. C., Shieu F. S., Lin J. J. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1747. doi 10.1016/j.catcom.2009.05.030
- Khusnutdinov R.I., Mukminov R.R., Aminov R.I., Khalilov L.M., Mescheryakova E.S., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 536. doi 10.1016/j.tetlet.2014.12.006
- Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Муслимов З.С., Толстикова Г.А., Нефедов О.М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1991**, *40*, 256. [Dzhemilev U.M., Khusnutdinov R.I., Muslimov Z.S., Tolstikov G.A., Nefedov O.M. *Russ. Chem. Bull.* **1991**, *40*, 236.] doi 10.1007/BF00959680
- Хуснутдинов Р.И., Муслимов З.С., Джемилев У.М., Нефедов О.М. *Изв. АН. Сер. хим.* **1993**, *42*, 728. [Khusnutdinov R.I., Muslimov Z.S., Dzhemilev U.M., Nefedov O.M. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 692.] doi 10.1007/BF00704004
- Бурдакова Е.С. Дис. ... канд. техн. наук. Уфа. **2017**.
- Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. *Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Иностранной литературы, 1958.*

Alcoholysis of Binor-S with Alcohols Under the Action of Ionic Liquids

R. I. Aminov* and R. I. Khusnutdinov

Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, 4500075, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, Prosp. Oktyabrya 141
**e-mail: inklab4@gmail.com*

Received July 13, 2018; revised February 10, 2019; accepted February 10, 2018

Inorganic ionic liquids have been first shown to catalyze the alcoholysis reaction of heptacyclo-[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]tetradecane (heptacyclic dimer of norbornadiene, binor-S) with (by) primary and secondary alcohols. The reaction occurs under the conditions: 65–100°C for 6–14 h via regioselective cleavage of the C⁴-C⁵ bond in the cyclopropane ring of binor-S to produce 10-*exo*-alkoxyhexacyclo[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]-tetradecanes in 85–90% yield.

Keywords: alcoholysis, binor-S, alcohols, inorganic ionic liquids, catalysis