Доклады Академии наук СССР
1972. Том 203, № 4

УДК 542.941+547.592.2 *ХИМИЯ*

О. В. ЛЮБИНСКАЯ, В. А. СМИТ, А. В. СЕМЕНОВСКИЙ, В. Ф. КУЧЕРОВ

РЕАКЦИИ СОПРЯЖЕННОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПРИ АЦИЛИРОВАНИИ ОЛЕФИНОВ

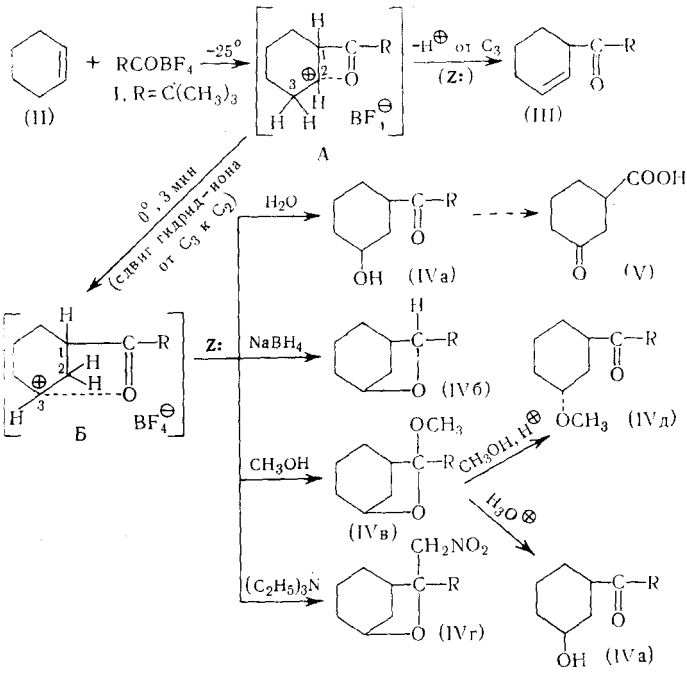
(Представлено академиком Б. А. Казанским 29 VII 1971)

Ранее мы показали ([1, 2]), что ацилборфториды, $RCO^+BF_4^-$, успешно могут применяться для превращения олефинов в β, γ-непредельные кетоны по уравнению $>\underset{3}{CH}-\underset{2}{\overset{|}{C}}=\underset{1}{\overset{|}{C}}< + RCO^+BF_4 \rightarrow >C=\overset{|}{C}=\underset{|}{\overset{|}{C}}-COR$. Можно было предполагать, что указанное направление реакции не единственно возможное, и первоначально образующийся комплекс олефина с ацилкатионами окажется способным стабилизироваться не только за счет элиминирования протона от C_3, но и за счет реакции с каким-либо «внешним» нуклеофилом, добавляемым на стадии разложения реакционной массы.

В качестве объекта для изучения предпосылок и условий осуществления такой реакции была избрана реакция пивалоилборфторида (I) с циклогексеном (II). Мы обнаружили, что результат этой реакции очень сильно зависит от условий ее проведения, особенно от температуры. Так, оказалось, что при проведении реакции в среде нитрометана в интервале температур от -25 до $+20°$ образуется с выходом 70% практически чистый 3-пивалоилциклогексен (III) ([1]), причем он остается единственным продуктом реакции, независимо от природы основания, применяемого на стадии обработки смеси (H_2O, CH_3OH, $NaHCO_3$, $(C_2H_5)_2NH$, $(C_2H_5)_3N$ и т. д.). Однако, если провести смешение реагентов при $-25°$, а затем поднять температуру до 0°, то характер образующихся при дальнейшей обработке продуктов становится зависимым от природы основания, используемого при обработке. В общем случае при этом вместо III образуются аддукты, состав которых соответствует формуле $C_6H_{10}\cdot(CH_3)_3CCO\cdot Z$ (IV), где Z — нуклеофильный остаток основания (например, OH, OCH_3, CH_2NO_2 (см. схему)). Тот же результат может быть получен, если опыт с самого начала проводить при 0°.

Все получающиеся аддукты IV относятся к ряду 1,3-дизамещенных — производных циклогексана, что было строго доказано на примере IVa ($Z = OH$) путем сведения его к известной 3-кетоциклогексанкарбоновой кислоте (V).

Такое резкое изменение характера продуктов реакции ацилирования при изменении температуры ее проведения от -25 до 0° указывает на то, что при этом температурном «скачке» происходит изменение природы образующегося промежуточного комплеса циклогексенпивалоилборфторид. Мы предположили, что первоначально (при $-25°$) в реакции ацилирования образуется комплекс типа А, соответствующий взаимодействию I и II по связи $C_1=C_2$, который дает III при реакции с любым основанием (в результате элиминирования протона от C_3). Повышение температуры с $-25°$ до 0° вызывает перегруппировку комплекса А со сдвигом гидрид-иона от C_3 к C_2 в более устойчивый комплекс Б (поскольку скелет (3,2,1)-оксабициклооктана менее напряжен чем скелет (4,2,0)-оксабициклооктана). Строение комплекса А следует пока рассматривать как гипотетическое, так как не удалось получить прямых данных, подтверждающих его структуру. На-

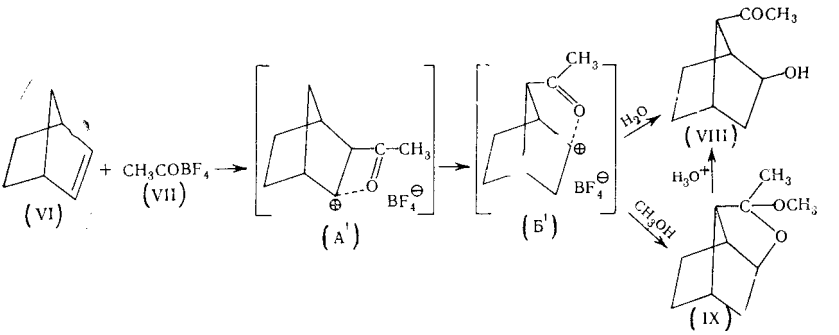


против, строение промежуточного комплекса Б подтверждается (помимо самого факта образования 1,3-дизамещенного производного циклогексана (IVа)) еще рядом экспериментальных данных. Так, оказалось, что при обработке комплекса Б такими донорами гидрид-ионов, как $(C_2H_5)_3SiH$ или $NaBH_4$ ([3]), с хорошим выходом образуется бициклический продукт IVб. Аналогичный бициклический продукт (IVв) выделен при использовании абсолютного метанола в качестве основания — нуклеофила.

Строение (и стереохимия) всех продуктов IV (а — г) было доказано на основании рассмотрения их и.-к., я.м.р. и масс-спектров и подтверждено рядом химических превращений. Некоторые из этих веществ довольно неустойчивы; так, например, IVв легко превращается в IVа (под действием водных растворов кислот) или в IVд (при обработке сухим CH_3OH, содержащем следы кислоты). Столь же неустойчивыми оказались аддукты, образующиеся для случая Z = NH_3 или *н*-$C_4H_9NH_2$. Нам удалось лишь показать, что при использовании этих нуклеофилов образуются вещества, содержащие группу C=NH (частота 1660 $см^{-1}$ в и.-к. спектре) и легко превращающиеся при кислой обработке в IVа. Строение этих аддуктов нами пока ближе не исследовалось. Довольно неожиданным кажется факт образования продукта IVг при обработке комплекса Б сухим $(C_2H_5)_3N$. По-видимому, следует считать, что при этом протекает реакция катионида Б с нитронат-анионом $CH_2{=}N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\}^{\ominus}$. Некоторую аналогию этому процессу можно найти в реакциях С- и О-алкилирования щелочных солей нитроновых кислот солями оксония ([4а]) или карбоний-ионами ([4б]).

Приведенные выше данные показывают, что на примере взаимодействия I и II нам удалось найти условия проведения реакции ацилирования II как двухстадийного процесса, в котором стадия присоединения электрофила (ацил-катион) и нуклеофила (Z) разделены во времени и независимы. Очевидно, что подобное течение процесса возможно лишь при условии применения электрофильных реагентов типа используемых нами катионоидных комплексов (например, $(CH_3)_3CCOBF_4$, I), анионы которых практически не способны выступать в качестве нуклеофилов. Именно поэтому использование традиционных реагентов электрофильного присоединения не

дает возможности расчленять стадии присоединения электрофила и нуклеофила, ибо в этих случаях обе частицы присутствуют в среде одновременно ([5]). Мы также нашли, что реакция ацилирования может быть осуществлена по схеме двуступенчатого присоединения не только для случая пары I—II, но и при взаимодействии различных олефинов с ацил-катионидами. Так, например, характер продуктов реакции ацетилирования норборнена (VI) ацетилборфторидом (VII) определяется природой нуклеофила Z, используемого на стадии обработки реакции, причем даже при —25° образуются продукты с перегруппированным скелетом VIII и IX ([26]), что соответствует протеканию реакции по схеме:



В заключение необходимо отметить, что многие из реакций перегруппировок скелета и гидридных сдвигов, наблюдавшиеся ранее при ацилировании олефинов различными реагентами ([6]), могут быть рационально объяснены, если принять, что во всех случаях эта реакция протекает через образование промежуточных комплексов типа А или Б. Прямые экспериментальные доказательства образования мостикового иона типа А были ранее получены для частного случая ацилирования декалина с помощью $RCOCl — AlCl_3$ ([7]). Однако ход реакции в последнем случае, как и в большинстве случаев реакции ацилирования по Кондакову ([8]), осложнен наличием в среде активных нуклеофилов (Cl^-, $RCOO^-$ и т. п.), в результате чего одновременно протекает ряд конкурирующих реакций присоединения, элиминирования и перегруппировок.

Использование ацил-катионоидов в реакции ацилирования олефинов позволяет поставить задачу изучения природы комплексов, образующихся при взаимодействии электрофильной частицы с π-электронами двойной связи (например, методами я.м.р.), что необходимо для уточнения существующих представлений о механизме и направленности реакций электрофильного присоединения.

Получение 3-пивалоилциклогексена-1 (III). К раствору $AgBF_4$ (1,62 г) в 5 мл сухого CH_3NO_2 прибавляли при перемешивании при —25° охлажденный раствор циклогексена (II) (0,4 г) и пивалоилхлорида (0,92 г) в 3 мл сухого CH_3NO_2. Реакционную массу перемешивали при этой температуре 1—2 мин., после чего обрабатывали обычным образом (разложение смесью эфир — водный раствор $NaHCO_3$ или эфир — $(C_2H_5)_3N — H_2O$, экстракция, сушка). После отгонки растворителя и перегонки получено 0,57 г (70%) кетона III, т. кип. 67—69° при 2 мм, n_D^{18} 1,4653, идентифицированного путем сравнения с ранее полученным образцом (I).

Получение продуктов «сопряженного» присоединения IV *. Получение всех аддуктов проводилось по одной и той же мето-

* Для всех продуктов IVa — IVд получены удовлетворительные данные элементного анализа. Спектры я.м.р. всех веществ сняты на приборе DA-60; химические сдвиги приведены в шкале δ относительно внутреннего стандарта — ГМДС. В необходимых случаях отнесение сигналов подтверждено путем изучения спектров я.м.р. производных и дейтероаналогов.

дике с использованием указанных выше количеств реагентов. Единственное отличие методики от описанной выше состояло в том, что после смешения реагентов температуру поднимали до 0° (за 1—2 мин.) и выдерживали смесь при этой температуре 3—4 мин. После этого снова охлаждали массу до —20 ÷ —25° и обрабатывали тем или иным из указанных ниже способов.

а) Получение 3-окси-1-пивалоилциклогексана (IVа). При обработке реакционной массы смесью водный раствор $NaHCO_3$ — эфир получено 0,9 г (выход количественный) IVа в виде бесцветных игольчатых кристаллов, т. пл. 88—89°. И.-к. спектр ($см^{-1}$): 1705 (C=O), 3400 (OH); спектр я.м.р.: 3,0—3,7 (1H, мультиплет, —CHOH), 2,5—3,0 (1H, мультиплет, CH — COR), 1,04 (9H, синглет $(CH_3)_3C$). При обработке IVа $(CF_3CO)_2O$ в CH_2Cl_2 получен трифторацетат IVа (X), т. пл. 45—46°. Окисление X по Байеру — Виллигеру (с помощью CF_3COOOH) дало после омыления и этерификации метиловый эфир 3-оксициклогексанкарбоновой кислоты, окисление которого с помощью CrO_3 привело к метиловому эфиру 3-кетоциклогексанкарбоновой кислоты (V), идентифицированному сравнением с заведомым образцом полученным по [9].

б) Получение 7-трет.-бутил-(3,2,1)-6-оксабициклооктана (IVб). При обработке реакционной массы суспензией $NaBH_4$ в CH_3NO_2 получено 0,68 г (78%) IVб, индивидуального по данным г.ж.х., т. кип., 61—65° при 2 мм. И.-к. спектр — отсутствуют полосы CH=CH-, C=O- и OH-групп; спектр я.м.р.: 4,17 (1H, мультиплет, CHOR в шестичленном кольце), 3,40 (1H, дублет, CHOR мостика), 0,95 (9H, синглет $(CH_3)_3C$). При замене $NaBH_4$ на $NaBD_4$ образуется монодейтероаналог IVб, в спектре я.м.р. которого отсутствует сигнал 3,40 м.д.

в) Получение циклического кеталя (IVв). При обработке реакционной массы, охлажденной до —30° смесью $(C_2H_5)_3N$ и абс. CH_3OH с последующей многократной экстракцией смеси сухим гексаном, получено после отгонки гексана 0,75 г вещества, содержащего по данным г.ж.х. около 54% IVв, 7% III, 11% IVд и около 15% IVа. Из этой смеси IVв удается выделить путем перегонки, т. кип. 47° при 0,1 мм, выход около 30%. И.-к. спектр IVв — не содержит полос C=O-, OH- и C=C-групп; спектр я.м.р. IVв: 4,25 (1H, широкий, CHOR), 3,38 (3H, синглет, CH_3O), 0,91 (9H, синглет, $(CH_3)_3C$). Продукт IVв очень неустойчив и при контакте с водой легко превращается в IVа. Обработка IVв смесью CH_3OH (абс.) — HBF_4 при 0° приводит к образованию метоксикетона IVд, т. кип. 60—65° при 2 мм, n_D^{20} 1,4570; и.-к. спектр; 1705 $см^{-1}$ (C=O).

д) Получение аддукта IVд. При обработке реакционной массы абсолютным триэтиламином при —30° с последующей многократной экстракцией гексаном получено после удаления растворителя 0,9 г (80%) IVд в виде кристаллов с т. пл. 103—104°, и.-к. спектр: 1555, 1380 $см^{-1}$ ($C-NO_2$), отсутствуют полосы C=C-, C=O- и OH-групп; спектр я.м.р.: 4,85 (2H, AB-спектр, J_{AB} = 12 гц, CH_2NO_2), 4,8 (1H, мультиплет, CH—OR), 0,95 (9H, $(CH_3)_3C$).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Смит, А. В. Семеновский и др., ДАН, **200**, № 3 (1971). [2] В. А. Смит, А. В. Семеновский и др., а) Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1681; б) Авт. свид. № 309933, Бюлл. изобр., № 22 (1971). [3] H. Bell, H. Brown, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1473 (1966); Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес и др., Tetrahedron, **23**, 2234 (1967). [4] а) N. Kornblum, A. Brown, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2681 (1964); б) M. Bersohn, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2136 (1961). [5] П. де Ла Мар, Р. Болтон, Электрофильное присоединение к непредельным соединениям, М., 1968; D. Dalton, L. Smith, D. Jones, Tetrahedron, **26**, 575 (1970). [6] C. Nenitzescu, A. Balaban, Friedel — Crafts and Related Processes, 8, Part. 2, ch. **37**, 1962, p. 1033. [7] G. Baddeley, B. Heston, J. Rosburn, J. Chem. Soc., **1960**, 4713. [8] В. Н. Белов, Т. А. Рудольфи, Реакции и методы иссл. орг. соед., **5**, М., 1958, стр. 225. [9] H. House, H. Babad et al., J. Org. Chem., **27**, 4141 (1962).