

Богомазова Анна Александровна

кандидат химических наук, доцент

Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета

Bodomazova A. A.

Candidate of Chemical Sciences, associate Professor

Sterlitamak branch Bashkir State University

Мунасыпова Регина Наилевна

магистрант 2 курса

Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета

Munasypova R. N.

2 undergraduate course

Sterlitamak branch Bashkir State University

Михайлова Наталья Николаевна

кандидат химических наук, доцент

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Mikhailova N. N.

Candidate of Chemical Sciences, associate Professor

Ufa State Petroleum Technological University

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИЕНОВ С ДИГАЛОГЕНКАРБЕНАМИ

THE INTERACTION OF SUBSTITUTED DIENSES WITH DIHALOGENCARBENES

Аннотация. Замещенные циклопропаны, занимают одно из центральных мест в современной органической химии, поскольку эти соединения и их производные обладают ценными свойствами и находят широкое применение в различных областях науки и техники. В работе описаны методы получения замещенных циклопропанов, а также различные способы их трансформации.

Ключевые слова: гем. – дигалогенциклопропаны, циклопропанирование, дигалогенкарбены.

Abstract. Substituted cyclopropanes, is one of the Central places in modern organic chemistry, since these compounds and their derivatives have valuable properties and are widely used in various fields of science and technology. The paper describes methods of obtaining substituted cyclopropanes, as well as different ways of their transformation.

Key words: gem. – dihalogencyclopropanes, cyclopropanation, dihalogencarbenes.

Карбоциклические соединения, в частности замещенные циклопропаны, занимают одно из центральных мест в современной органической химии, поскольку эти соединения и их производные обладают ценными свойствами и находят широкое применение в различных областях науки и техники.

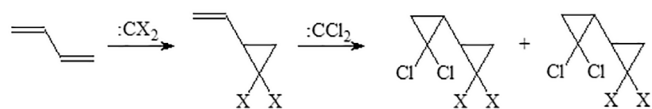
Особый интерес вызывают гем. — дигалогенциклопропаны и их производные, которые легко и с высоки-

ми выходами могут быть получены присоединением дигалогенкарбенов к промышленно-доступным непредельным соединениям, таким как олефины и диены.

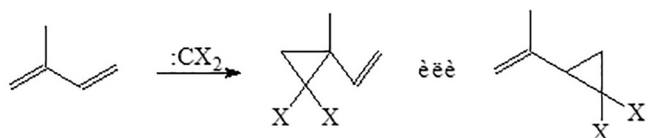
Общим и наиболее распространенным методом получения циклопропанов является [2+1]-присоединение карбенов по кратным углерод-углеродным связям [1, с. 89].

Дигалогенкарбенирование сопряженных диенов приводит к монокарбенированным олефинам в качестве первичных продуктов. Наличие двойной связи в замещенных гем. — дигалогенциклопропанах может вызвать их дальнейшее превращение в продукты исчерпывающего карбенирования.

При действии дигалогенкарбенов на 1,3-бутадиен образуется винил-гем. — дигало-генциклопропан, который затем переводится в смесь мезо- и рацемической формы 2,2,2',2'-тетрахлорбициклопропанов [2, с. 2542; 3, с. 175; 4, с. 37].

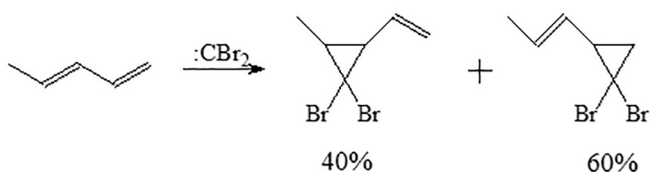


В работе A. Ledwith, R. Bell [5, с. 459] показано, что при взаимодействии дихлор- и дибромкарбенов с изопреном образуется преимущественно один продукт: 2-метил-2-винил-гем. — дихлорциклопропан.



X=Cl, Br

При присоединении дибромкарбена к 1,3-пентадиену [6, с. 2951–2956] была получена смесь продуктов реакции (40% 3,4-присоединения и 60% 1,2-присоединения).

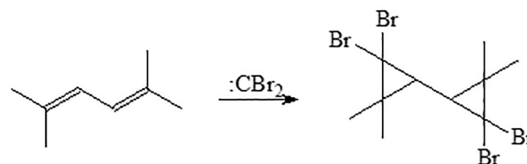


Присоединение дихлоркарбена к 2,3-диметил-1,3-бутадиену, при использовании избытка: CCl₂ в условиях межфазного катализа, приводит к образованию исключительно диаддукта [7, с. 1564–1575].

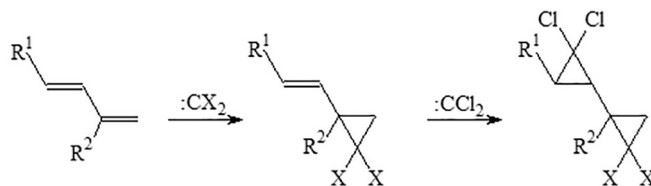
В работе [8, с. 69–73] произошло усовершенствование дихлоркарбенирования изопрена и 2,3-диметил-1,3-бутадиена. Данный факт позволил получить соответствующие продукты монокарбенирования при 10 °С за 2 часа с выходом 80–90%, при этом содержание бис-продукта оказалось минимальным (≤ 10%). При увеличении количества межфазного катализатора наблюдалось образование исключительно продукта исчерпывающего карбенирования. Установлено, что наличие СН₃-групп при двойной связи значительно увеличивает скорость реакции.

L. Skattebol [6, с. 2952–2953] сообщил, что при использовании эквимольных количеств различных диенов и бромформа образуется некоторое количество

диаддукта, но преимущественно результатом реакции является моноаддукт. Выход диаддукта возрастает с увеличением пропорции бромформа к диену. Исключением является реакция с 2,5-диметилгексадиеном-2,4, где наблюдается образование только одного продукта.



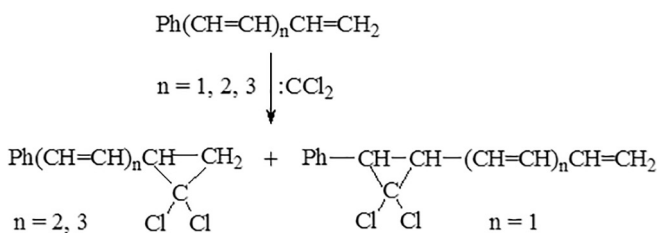
Изучены реакции дихлор- и дибромкарбенов с транс-1-фенил-1,3-бутадиеном и дихлоркарбена с 2-фенил-1,3-бутадиеном, приводящие к образованию 1-(транс-2-фенилэтил)-гем. — дигалогенциклопропанов и 1-винил-1-фенил-гем. — дихлорциклопропана соответственно [9, с. 2451; 10, с. 1965–1972; 11, с. 10–17]. Показано, что дибромкарбен присоединяется к 2-фенил-1,3-бутадиену региоселективно с образованием 1-винил-1-фенил-гем. — дибромциклопропана. При реакции дихлоркарбена с 1-винил-1-фенил-гем. — дихлорциклопропаном получены эритро- и treo-2,2,2',2'-тетрахлор-1-фенилбициклопропилы.



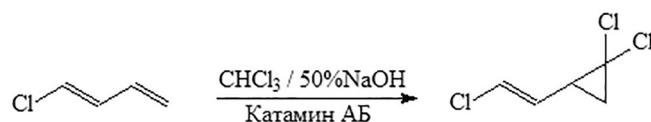
X=Cl, Br

R¹=H, R²=Ph; R¹=Ph, R²=H

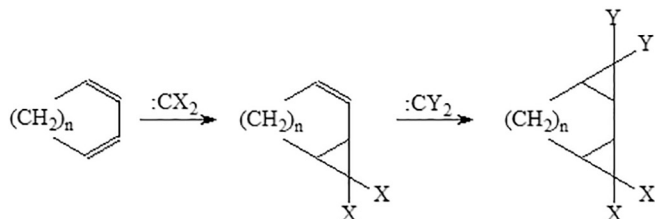
Р. Костиков и А. Молчанов [12, с. 2297] провели реакцию карбенирования транс-транс-1-фенил-1,3,5-гексатриена и транс-транс-транс-1-фенил-1,3,5,7-октатриена, при этом дихлоркарбен был получен реакцией этилтрихлорацетата с метилатом натрия.



В случае сопряженного хлордиена циклопропанирование проходит избирательно с образованием только моноциклопропанпроизводного [13, с. 152; 14, с. 305–307].

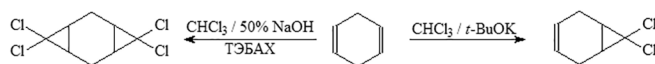


В работе [15, с. 1858–1861] исследованы реакции дихлор- и дибромкарбенов с полиненасыщенными циклическими соединениями — 1,3-циклогексадиеном, 1,3-циклооктадиеном. Присоединение дигалогенкарбенов к сопряженным циклодиенам приводит к соответствующим гем- — дигалогенобициклоалканам:

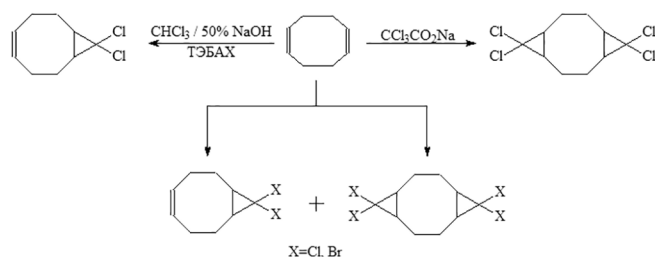


При использовании избыточного количества источника дигалогенкарбенов получены 3,3,8,8-тетрагалогенцикло[5,1,0,0]октаны, 3,3,10,10-тетрагалогенцикло[7,1,0,0]деканы [16, с. 1087].

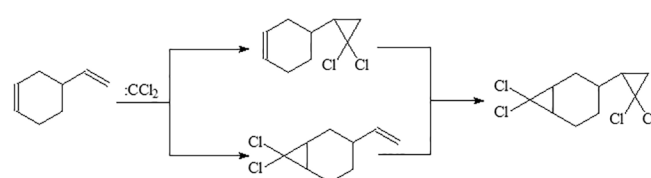
Взаимодействие циклических диенов, имеющие в своем составе изолированные двойные связи, с дихлоркарбенами зависит от структуры субстрата и от условий генерирования карбенов [13, с. 152]. Так, взаимодействие 1,4-циклогексадиена с CCl_2 , полученным действием трет. — бутилата калия на хлороформ, приводит в основном к бициклическому соединению [17, с. 547–550], в то время как при генерировании карбенов по методу М. Makosza, единственным продуктом реакции оказалось тетрахлортрициклическое соединение [18, с. 1113–1115].



Взаимодействие же 1,5-циклооктадиена с дихлоркарбеном в условиях его генерирования из $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Na}$ приводит к трициклическому соединению [19, с. 340–344]. Проведение реакции в условиях межфазного катализа позволяет получать смесь, содержащую наряду с трициклом 9,9-дихлорбицикло[6.1.0]нон-4-ен (36%) — продукт моноциклопропанирования циклооктадиена [20, с. 681; 21, с. 237–240]. Циклопропанирование диена дибромкарбеном приводит к смеси моно- и дициклопропанов с выходами 52% и 18% соответственно [22, с. 916–922].



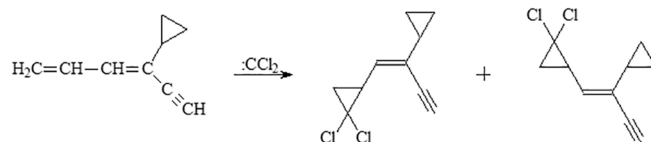
Сложнее протекает карбенирование несимметричного 4-винилциклогексена, в котором двойные связи отличаются по способности присоединять дихлоркарбен [23, с. 89; 24, с. 84–86]. На первом этапе параллельно образуются продукты присоединения по экзо- и эндоциклическим двойным связям, которые в дальнейшем образуют бициклическое соединение.



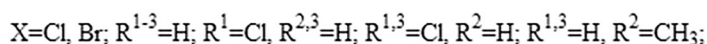
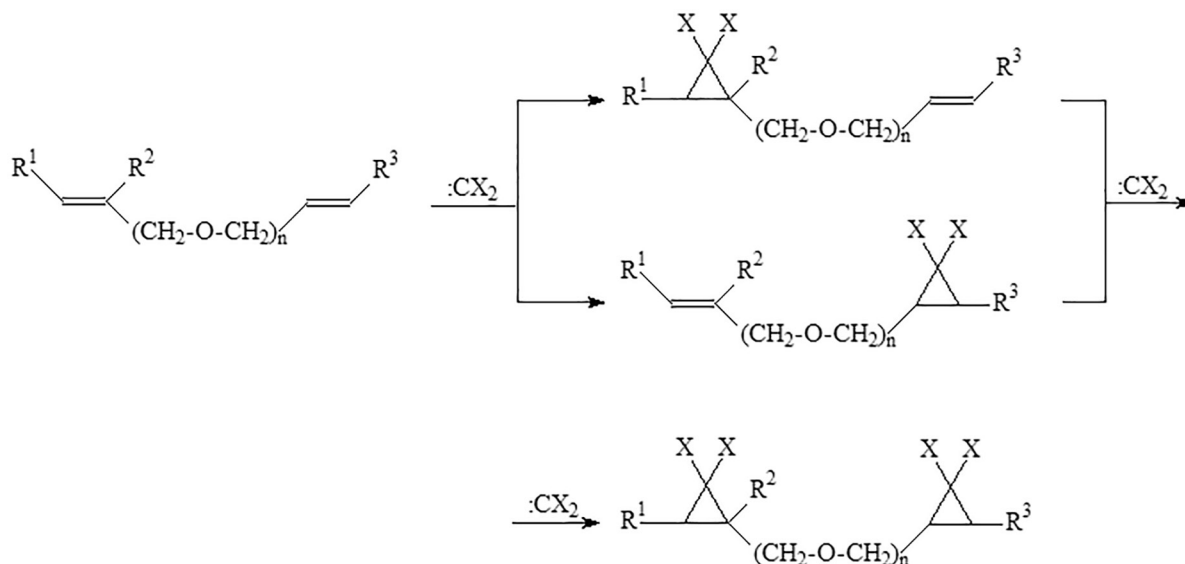
При 10 °С уже за 2 часа достигается 90% конверсии исходного диена, при этом в системе продукты монокарбенирования доминируют.

Экзо-циклическая двойная связь существенно менее активна и требуется больше времени, чтобы полностью превратить смесь изомеров в бициклическую структуру [23, с. 91; 25, с. 4259–4270].

Сопряженные полиненасыщенные углеводороды, содержащие циклопропильные радикалы при кратных связях, реагируют с дихлоркарбенами преимущественно по одной наименее электроннодефицитной двойной связи с образованием смеси 1-(гем- — дихлорциклопропил)-2-циклопропил-1-бутен-3-инов (цис- транс-изомеров) [13, с. 104; 26, с. 233–234].



Аналогично с дигалогенкарбенами реагируют несопряженные диены. Так, при комнатной температуре в течение 4–20 часов с использованием межфазного катализатора триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ) [13, с. 106; 27, с. 16–19; 28, с. 102–105] симметричные несопряженные диены последовательно превращаются в соответствующие алкенил-гем- — дигалогенциклопропаны и бициклические структуры:



Дихлоркарбенирование диаллилового эфира приводит за 2 часа к монокарбенированному продукту, выход которого составляет 30–35%, тогда как бис-гем-дихлорциклопропан практически количественно (выход 90%) образуется за 24 часа. При увеличении температуры до 45 °С образование продукта исчерпывающего карбенирования с выходом 98% достигается уже за 4 часа [29, с. 139–141].

Микроволновое излучение (МВИ), широко используемое в синтетической органической химии [30,

с. 85; 31, с. 996; 32, с. 177; 33, с. 156–180], позволяет многократно уменьшить время реакции, а также увеличить селективность процессов и выходы конечных продуктов. В работе [23, с. 86–92] обнаружено, что микроволновое излучение в реакции дигалогенкарбенирования диолефинов позволяет сократить время реакции с 5 ч (термический нагрев) до 20–30 минут.

Литература

1. Богомазова А., Михайлова Н., Злотский С. Успехи химии гем-дигалогенциклопропанов. — Germany, Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. — 2011. — 89с.
2. Woodworth R. C., Skell P. S. / J. Amer. Chem. Soc. — 1957. — V.79. — № 10. — P. 2542.
3. Demlov E. V. / Tetrahedron Lett. — 1972. — № . 28. — P. 175.
4. Арбузова Т. В. Синтезы замещенных гем-дихлорциклопропанов и реакции на их основе. — Дис... канд. хим. наук. — Уфа, 2006. — 111с.
5. Ledwith A., Bell R. M. / Chem. and Ind. — 1959. — № 20. — P. 459.
6. Skattebol L. / J. Org. Chem. — 1964. — V.29. — № 10. — P. 2951–2956.
7. Kuhn W., Marschall M., Weyerstahl P. / Chem. Ber. — 1977. — Jahrg.110. — № 4. — P. 1564–1575.
8. Клеттер Е. А. Дихлоркарбенирование сопряженных диеновых углеводородов и некоторые реакции алкенил-гем-дихлорциклопропанов: дис. канд. хим. наук. — Уфа, 2009. — 134 с.
9. Костиков Р. Р., Молчанов А. П., Оглоблин К. А. / ЖОХ. — 1973. — Т. 9. — С. 2451.
10. Дьяконов И. А., Костиков Р. Р., Аксенов В. С. / ЖОХ. — 1970. — Т. 6. — С. 1965–1972.
11. Костиков Р. Р., Молчанов А. П., Беспалов А. Я. / ЖОХ. — 1974. — Т. 10. — С. 10–17.
12. Костиков Р. Р., Молчанов А. П., Дьяконов И. А. / ЖОХ. — 1971. — Т. 7. — С. 2297.
13. Куковинец О. С., Николаева С. В., Касрадзе В. Г., Зайнуллин Р. А., Кунакова Р. В., Абдуллин М. И. Циклопропаны (свойства, синтез, применение). — Уфа: Гилем, 2006. — 152 с.
14. Хачатрян Л. А., Мирзоян Г. В., Казарян Р. А., Малхасян А. Ц., Мартиросян Н. Г. / Армянский химический журнал. — Т. 41. — № 5. — С. 305–307.

15. Костиков Р. Р., Молчанов А. П. / ЖОХ. — 1975. — Т. 11. — С. 1858–1861.
16. Didkriksen T., Skatebol L. / Synth. Commun. — 1999. — № 7. — P. 1087.
17. Мильвицкая Е. М., Ковнер О. Я., Платэ А. Ф., Биневская Л. И. // ЖОрХ. — 1977. — Т. 13. — С. 547–550.
18. Fieser L. F., Sachs D. H. / J. Amer. Chem. Soc. — 1946. — V.29. — P. 1113–1115.
19. Xu Lunxio, Tao Fenggang. / Xuanxue xuebao. — 1998. — V.46. — № 4. — P. 340–344.
20. Агавелян Э. С., Нефедов О. М. / Изв. АН СССР. Сер. Хим. — 1986. — С. 681.
21. Куковинец А. Г., Каргапольцева Т. А., Куковинец О. С., Галин Ф. З., Зорин В. В., Шахова Ф. А., Толстиков Г. А. / ЖОрХ. — 2000. — Т. 36. — Вып.2. — С. 237–240.
22. Кузнецова Т. С., Еременко О. В., Кокорева О. В., Аверина Е. Е., Зефирова А. Н., Зефирова Н. С. / ЖОрХ. — 1997. — Т. 33. — Вып.4. — С. 916–922.
23. Кутуков Д. И. Дигалогенкарбенирование линейных и циклических несопряженных диенов: дис. канд. хим. наук. — Уфа, 2011. — 106с.
24. Мусавилов О. Р., Шириязданова А. Р., Злотский С. С. / Башкирский химический журнал. — 2008. — Т. 15. — № 3. — С. 84–86.
25. Seyferth D., Burlitch J. M., Richard J. Minasz, Jeffrey YickPui Mui, H. D. Simmons, Susan R. Dowd. / J. Amer. Chem. Soc. — 1965. — V.87. — № 19. — P.4259–4270.
26. Молчанов А. П., Костиков Р. Р. / ЖОрХ. — 1983 — Т. 19. — С. 233–234.
27. Клеттер Е. А., Ганиуллина Э. Р., Мусавилов О. Р., Шириязданова А. Р., Злотский С. С. / Башкирский химический журнал. — 2009. — Т. 16. — № 1. — С. 16–19.
28. Шириязданова А. Р., Казакова А. Н., Злотский С. С. / Башкирский химический журнал. — 2009. — Т. 16. — № 4. — С. 102–105.
29. Мусавилов О. Р., Ганиуллина Э. Р., Злотский С. С. / Башкирский химический журнал. — 2009. — Т. 16. — № 2. — С. 139–141.
30. Шавшукова С., Злотский С. Использование микроволнового излучения в органическом синтезе. Основные реакции и методы воздействия. — Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 85 с.
31. Loupy A. Microwaves in organic synthesis. — Wiley-VCH, 2006. — 1032с.
32. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н. / Новые направления в химии циклических ацеталей»: Обзорные статьи. — Уфа: Реактив. — 2002. — 177 с.
33. Рахманкулов Д. Л., Бикбулатов И. Х., Шулаев Н. С., Шавшукова С. Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. — М.: Химия, 2003. — 220 с.