

ISSN 0044 – 460X

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Журнал ОБЩЕЙ ХИМИИ

том 84 (146)

выпуск 12

2014



Санкт-Петербург
«НАУКА»

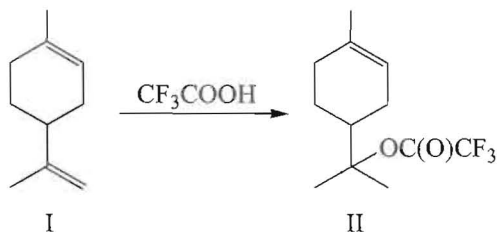
ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ К (R)-(+)-ЛИМОНЕНУ В ПРИСУТСТВИИ $\text{Mo}_2(\text{OOCF}_3)_4$

© Ю. Г. Тришин,* М. В. Шафеева

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
Россия, 198095, Санкт-Петербург, ул. И. Черных, 4; e-mail: trish@YT4470.spb.edu

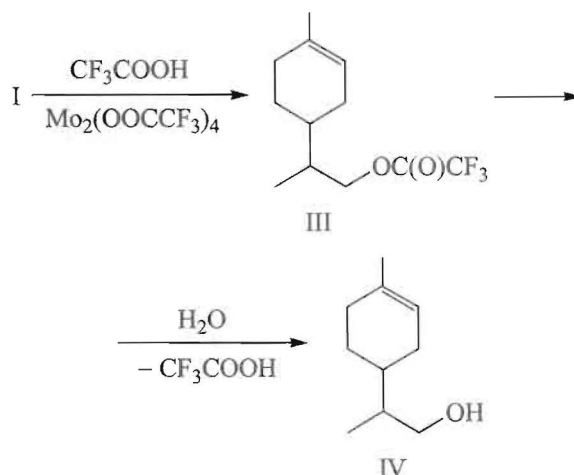
Ключевые слова: лимонен, трифторуксусная кислота, димер трифторацетата молибдена(II), бистрифторацетат терпина.

Трифторуксусная кислота достаточно легко присоединяется к алкенам согласно правилу Марковникова, что позволяет получать соответствующие трифторацетаты. Так, взаимодействие трифторуксусной кислоты с пропиленом приводит к изопропиловому эфиру трифторуксусной кислоты с выходом, близким к 100% [1]. Аналогично лимонен (I) присоединяет трифторуксусную кислоту при 20–30°C в толуоле или циклогексане по экзоциклической связи C=C с образованием α -терпинилтрифторацетата (II) [2–4]. При этом другая, эндоциклическая, связь C=C в реакцию не вовлекается.



В то же время ранее сообщалось [5], что в присутствии димера трифторацетата молибдена(II), $\text{Mo}_2(\text{OOCF}_3)_4$, присоединение трифторуксусной кислоты к пропилену протекает против правила Марковникова с селективностью 90–100% и приводит к образованию *n*-пропилтрифторацетата. В соответствии с этим можно было полагать, что в присутствии $\text{Mo}_2(\text{OOCF}_3)_4$ реакция лимонена с трифторуксусной кислотой позволила бы получить 2-(4-метилциклогекс-3-ен-1-ил)про-

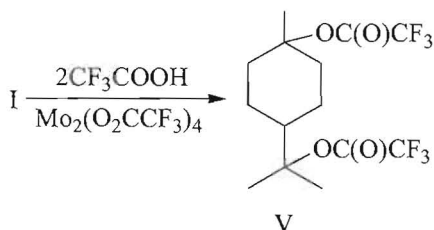
пилтрифторацетат (III), гидролиз которого привел бы к труднодоступному терпеновому спирту (IV).



Спирт (IV) ранее был получен из лимонена путем гидроборирования и последующего окисления [6, 7].

В противоположность ожидаемому, нами обнаружено, что в результате реакции трифторуксусной кислоты с (R)-(+)-лимоненом в толуоле при 20–30°C в присутствии трифторацетата молибдена(II) (0.1 моля на 1 моль лимонена) практически исключительно образуется бистрифторацетат терпина (V) – продукт присоединения кислоты по обоим связям C=C по правилу Марковникова. При проведении реакции с использованием соотношения реагентов 1:1 в реакционной смеси остается примерно половина неизрасходованного лимонена

(согласно данным ЯМР ^1H). При соотношении лимонен:трифторуксусная кислота = 1:2 установлена полная конверсия лимонена с образованием в качестве единственного продукта (по данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{19}F) бистрифторацетата терпина (V).



В аналитически чистом виде бистрифторацетат терпина (V) – бесцветная жидкость – получен перегонкой в вакууме с выходом 69%. Его физико-химические и спектральные (ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{17}F) характеристики совпадают с характеристиками этого же соединения, впервые синтезированного нами из лимонена и трифторуксусной кислоты с использованием серной кислоты в качестве катализатора [4].

Таким образом, $\text{Mo}_2(\text{OOC}\text{CF}_3)_4$ является эффективным катализатором присоединения трифторуксусной кислоты по обеим связям $\text{C}=\text{C}$ лимонена с соблюдением правила Марковникова. Возможно, этот катализатор может быть использован для присоединения перфторалканкарбоновых кислот к эндоциклическим связям других циклоалкенов.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Avance 400 на рабочих частотах 400.13 и 100.61 МГц соответственно, растворитель – CDCl_3 . Спектр ЯМР ^{19}F получен на приборе Bruker AM-500 (470.6 МГц), растворитель – CDCl_3 , химические сдвиги приведены относительно CFCl_3 . ИК спектр регистрировали на приборе Shimadzu FTIR-8400S (тонкая пленка).

Использовали реактивы: (+)-(R)-лимонен (97%, Acros), трифторуксусная кислота (99%, Acros), трифторуксусный ангидрид (99%, Acros Organics). Толуол и *n*-пентан очищали и сушили стандартными методами [8].

Димер трифторацетата молибдена (II) получали по известной методике [9]. Все операции проводили в атмосфере аргона. Смесь 2.0 г ацетата молибдена [10], 30 мл трифторуксусной кислоты и 3 мл трифторуксусного ангидрида кипятили при 120°C в течение 2 ч, после чего центрифугировали.

Осадок отделяли декантацией, промывали 5 мл *n*-пентана и сушили в вакууме. Получили 2.1 г (69.7%) димера трифторацетата молибдена (II) в виде желтого порошка. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3037 сл, 3025 сл, 2906 сл, 1601 с, 1577 с, 1464 с, 1253 ср, 1193 ш, 860 с, 787 ср, 7782 ср, 730 с, 520 ш, 495 ср [9].

1-Метил-1-{4-метил-3-[(трифторацетил)окси]-циклогексил}этиловый эфир трифторуксусной кислоты (бистрифторацетат терпина) (V). К 1.0 г $\text{Mo}_2(\text{OOC}\text{CF}_3)_4$ в атмосфере аргона добавляли 7 мл толуола, 5.0 г (0.037 моль) (R)-(+)-лимонена и затем медленно по каплям прибавляли 8.5 г (0.074 моль) трифторуксусной кислоты. Перемешивание осуществляли при температуре $20\text{--}30^\circ\text{C}$ в течение 2.5 ч. Затем реакционную смесь отделяли от осадка декантацией и промывали водой (10 мл), 5%-ным раствором гидрокарбоната натрия (10 мл) и 5%-ным раствором хлорида натрия (10 мл). Органический слой сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнали в вакууме. Выход 9.3 г (69.0%), т. кип. $79\text{--}80^\circ\text{C}$ (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.3974. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1772 ($\text{C}=\text{O}$), 1224, 1235 ($\text{C}-\text{F}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.34–1.44 м (4H, C^3H_2 , C^5H_2), 1.53 с (6H, C^9H_3 , C^{10}H_3), 1.58 с (3H, C^7H_3), 1.60–1.68 м (2H, C^2H_2^a , C^6H_2^a), 1.93 м (1H, C^4H), 2.42–2.47 м (2H, C^2H_2^e , C^6H_2^e). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 21.52 (C^3 , C^5), 22.68 (C^9 , C^{10}), 25.14 (C^7), 35.35 (C^2 , C^6), 45.82 (C^4), 86.78 (C^8), 91.10 (C^1), 114.4 к (CF_3 , $^1J_{\text{CF}}$ 287.1 Гц), 156.0 к и 155.9 к ($\text{C}=\text{O}$, $^2J_{\text{CF}}$ 41.2 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: -76.60 , -76.56 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00588).

Список литературы

- [1] Rona P., Mednick L., Ehrenrieck J. // Hydrocarbon Proc. 1975. Vol. 54. P. 185.
- [2] De Mattos M.C.S., Coelho R.B., Sanseverino A.M. // Synth. Commun. 2004. Vol. 34. N 3. P. 541. DOI: DOI: 10.1081/SCC-120027595.
- [3] Yuasa Y., Yuasa Y.A. // Org. Proc. Res. Dev. 2006. Vol. 10. P. 1231. DOI: 10.1021/op068012d.
- [4] Тришин Ю.Г., Шафеева М.В., Тамм Л.А. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. Вып. 4. С. 561; Trishin Yu.G., Shafeeva M.V., Tamm L.A. // Russ. J. Org. Chem. 2013. Vol. 49. N 4. P. 545. DOI: 10.1134/S1070428013040088.
- [5] Мусеев И.И., Гехман А.Е., Калечиц И.В. // Кинетика и катализ. 1980. № 1. С. 284.

- [6] Brown H.C., Zweifel G. // J. Am. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. P. 1241. DOI: 10.1021/ja01466a052.
- [7] Kanth J.V.B., Brown H.C. // J. Org. Chem. 2001. Vol. 66. N 16. P. 5359. DOI: 10.1021/jo0155270.
- [8] Тимце Л. Препаративная органическая химия: Реакции и синтеза в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1999. 704 с.
- [9] Cotton F.A., Norman J.G. // J. Coord. Chem. 1971. Vol. 1. P. 161. DOI: 10.1080/00958977208070758.
- [10] Stephenson T.A., Bannister E., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. 1964. P. 2538. DOI: 10.1039/JR9640002542.