

Стереохимия реакции алкилирования бензола (1*R*,2*S*)/(1*S*,2*R*)-циклогекса-4-ен-1,2-дикарбоновой и (1*R*,2*S*)/(1*S*,2*R*)-4-метилциклогекс-4-ен- 1,2-дикарбоновой кислотами

© Коверда^{1*} Анна Александровна, Коверда²⁺ Михаил Николаевич,
Кофанов¹ Евгений Романович и Красовская¹ Галина Григорьевна

¹ Кафедра органической и аналитической химии. Ярославский государственный технический университет. Московский пр-т, 88. г. Ярославль, 150023. Россия. Тел.: (4852) 44-05-29.

E-mail: a.koverda@pt.me

² Ярославский государственный институт качества сырья и пищевых продуктов. Московский пр-т, 76а. г. Ярославль, 150030. Россия. Тел.: (4852) 47-86-86. E-mail: m.kov@pt.me

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: циклоалкен-1,2-дикарбоновые кислоты, алкилирование, порядок смешивания, стереоселективный синтез.

Аннотация

Описанная в литературе реакция алкилирования бензола циклоалкен-1,2-дикарбоновыми кислотами в присутствии алюминия хлористого протекает стереоселективно с преимущественным образованием *анти*-изомера. При оптимизации условий реакции было обнаружено, что при изменении порядка смешивания реагентов (вместо нагрева смеси из бензола и хлорида алюминия и последующего добавления кислоты нагревание вначале смеси из кислоты и бензола до 55 °С и лишь затем добавление небольшими порциями хлорид алюминия) стереоселективность образования 4-фенилциклогексан-1,2-дикарбоновой и 4-метил-4-фенилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислот изменяется. Соотношение *анти*- и *син*-продуктов при использовании (1*R*,2*S*)/(1*S*,2*R*)-циклогекса-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты в качестве алкилирующего агента, определенное из ЯМР ¹H спектра смеси образующихся диастереомеров, составило 31 и 69%, соответственно, а в случае (1*R*,2*S*)/(1*S*,2*R*)-4-метилциклогекса-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты оказалось не столь высока, и составило 58 и 42%, соответственно.

Одновременно были воспроизведены методики синтеза фенилциклоалкандикарбоновых кислот, опубликованные в литературе. В случае использования (1*R*,2*S*)/(1*S*,2*R*)-циклогекса-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты оказалось, что соотношение диастереомеров соответствует литературным данным. В качестве преобладающего продукта алкилирования бензола авторами указан *анти*-изомер из-за наибольшей стабильности его карбокатиона, однако согласно полученным данным двухмерной ЯМР спектроскопии при исследовании стереохимического состава полученных в ходе алкилирования продуктов оказалось, что преобладающим продуктом является *син*-изомер. В случае использования в качестве алкилирующего агента (1*R*,2*S*)/(1*S*,2*R*)-4-метилциклогекса-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты оказалось, что образуется смесь диастереомеров с небольшим преобладанием *анти*-продукта (*син*-: *анти*- составила 38 и 62%, соответственно).

Структура продуктов была установлена при помощи ГХ-МС, ЯМР ¹H, ¹³C и ¹H-¹³C HSQC спектроскопии.