

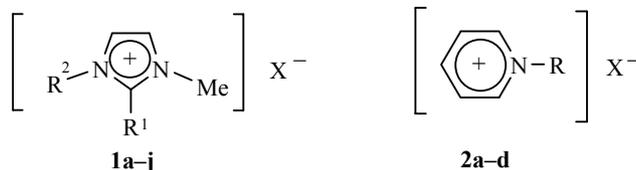
С. Каткевича, А. Зицманис*, П. Мекш

СОЛИ ИМИДАЗОЛИЯ И ПИРИДИНИЯ – РАСТВОРИТЕЛИ, ВЛИЯЮЩИЕ
НА СКОРОСТЬ И НАПРАВЛЕНИЕ ПЕРЕГРУППИРОВОК ФРИСА,
БЕКМАНА И КЛЯЙЗЕНА

Исследованы перегруппировки Фриса, Бекмана и Кляйзена в средах ионных жидкостей. Изучено влияние элементов структуры последних на направление этих перегруппировок и выходы продуктов.

Ключевые слова: ионные жидкости, соли имидазолия, соли пиридиния, перегруппировки Бекмана, Кляйзена и Фриса.

Соли имидазолия и пиридиния являются в настоящее время наиболее полно исследованными и широко применяемыми в органическом синтезе ионными жидкостями (ИЖ), причем они часто используются одновременно как растворители и катализаторы в самых разных превращениях [1–7]. С помощью удачно подобранных заместителей в гетероциклических катионах ИЖ и типа их анионов удается изменять скорость, направление и даже механизм многих органических реакций. Влияние ИЖ – солей гетероциклических соединений – на молекулярные перегруппировки в химической литературе отражено недостаточно, что побудило нас начать систематические исследования в данном направлении.



1a–e R¹ = H, R² = C₄H₉ [bmim]; **a** X = Br, **b** X = Cl, **c** X = I, **d** X = BF₄, **e** X = PF₆;
f–h R¹ = H, X = Br, **f** R² = Et [emim], **g** R² = C₆H₁₃ [hmim], **h** R² = C₈H₁₅ [omim];
i R¹ = Me, R² = Bu, X = Br [bmmim]; **j** R¹ = H, R² = Et, X = OMs;
2a–c R = C₇H₁₅ [C₇Py]; **a** X = Br, **b** X = BF₄, **c** X = PF₆, **d** R = Me [mPy], X = OTs

В настоящей работе в средах ИЖ – солях имидазолия **1** и пиридиния **2** – изучены электрофильная перегруппировка Фриса, нуклеофильная перегруппировка Бекмана и перидицическая перегруппировка Кляйзена. В качестве субстратов использованы сложные эфиры **3a–c**, оксимы кетонов **4a–c** и аллилариловые эфиры **5a–c** соответственно (см. схему).

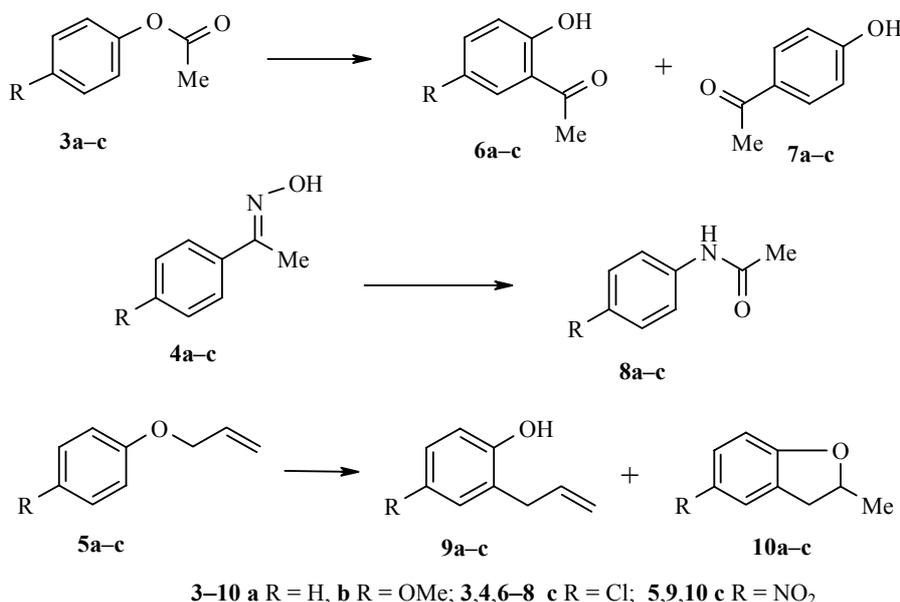
Перегруппировки Фриса и Бекмана осуществлены в присутствии AlCl₃, TiCl₄, SnCl₄ и BF₃ (в ИЖ мольная доля X кислоты Люиса составляла 0.67). Следует отметить, что в литературе описано только применение AlCl₃ в ИЖ [2, 8]. Перегруппировка Кляйзена исследована без применения катализатора – субстрат выдерживался в среде ИЖ при температуре 200 °С.

В работе систематически изучена зависимость скорости реакций и образования продуктов от структурных элементов ИЖ и вида кислоты Льюиса.

Влияние вида гетероциклического катиона ИЖ на перегруппировки Фриса, Бекмана и Кляйзена рассмотрено путем сравнения реакций в средах бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (**1a**) и бромида 1-гептил-пиридиния (**2a**).

Катионы ИЖ могут взаимодействовать с полярными партнерами реакций, донорами электронной пары, акцепторами водородных связей (АВС), в то время как анионам ИЖ свойственны взаимодействия с акцепторами электронных пар и с донорами водородной связи [9, 10].

Схема 1



Самым существенным из указанных взаимодействий является вероятно формирование водородных связей между катионами ИЖ и участниками реакций, прежде всего между атомом водорода связи Н-2 цикла иона имидазолия и АВС участников реакций. Важно также учесть дополнительное взаимодействие гетероциклического катиона с сопряженными системами и поляризуемыми частями участников реакций (π - π -взаимодействие). Оно должно быть различным в ИЖ с катионами ряда имидазолия **1** и пиридиния **2**. В свою очередь, взаимодействие бромид-аниона с участниками перегруппировки вероятно практически одинаково во всех использованных ИЖ. Для количественной оценки рассмотренных сложных взаимодействий все чаще применяется эмпирическая шкала общей полярности растворителей (константа Рейхарта E_T^N) [9, 11], использованная в настоящей работе.

Результаты сравнительных опытов, в которых изучено влияние структуры катиона ИЖ **1a** и **2a** на протекание перегруппировок Фриса

(субстраты – сложные эфиры **3a–c**) и Бекмана (субстраты – кетоксимы **4a–c**), катализируемых кислотами Льюиса, представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Конверсия и содержание продуктов в реакционной смеси при перегруппировках Фриса и Бекмана в ионных жидкостях

Ионная жидкость	Кислота Льюиса	Перегруппировка Фриса				Перегруппировка Бекмана		
		Опыт №	Конверсия, %*	6, %*	7, %*	Опыт №	Конверсия, %**	8, %**
		Субстрат 3a				Субстрат 4a		
[bmim][Br] (1a)	AlCl ₃	1	100	53	35	25	100	100
	TiCl ₄	2	100	28	0	26	100	98
	SnCl ₄	3	98	8	0	27	68	88
	BF ₃	4	82	0	0	28	78	88
[C ₇ Py][Br] (2a)	AlCl ₃	5	95	52	31	29	100	100
	TiCl ₄	6	100	25	0	30	100	100
	SnCl ₄	7	100	15	0	31	75	88
	BF ₃	8	57	0	0	32	100	81
		Субстрат 3b				Субстрат 4b		
[bmim][Br] (1a)	AlCl ₃	9	100	66		33	100	100
	TiCl ₄	10	100	83		34	100	100
	SnCl ₄	11	68	23		35	100	100
	BF ₃	12	38	0		36	100	97
[C ₇ Py][Br] (2a)	AlCl ₃	13	98	82		37	100	100
	TiCl ₄	14	100	75		38	100	100
	SnCl ₄	15	50	40		39	100	100
	BF ₃	16	48	0		40	100	98
		Субстрат 3c				Субстрат 4c		
[bmim][Br] (1a)	AlCl ₃	17	59	97		41	100	100
	TiCl ₄	18	67	100		42	34	79
	SnCl ₄	19	1	100		43	96	98
	BF ₃	20	18	0		44	32	84
[C ₇ Py][Br] (2a)	AlCl ₃	21	94	98		45	80	91
	TiCl ₄	22	81	62		46	100	97
	SnCl ₄	23	10	100		47	96	96
	BF ₃	24	62	0		48	38	82

* По данным ГЖХ реакционной смеси после её выдерживания в течение 3 ч при 120 °С.

** По данным ГЖХ реакционной смеси после её выдерживания в течение 3 ч при 80 °С (при использовании AlCl₃ и TiCl₄) или в течение 3 ч при 120 °С (при использовании SnCl₄ и BF₃).

Высокая конверсия исходного вещества и селективность реакции были обнаружены для перегруппировок Фриса и Бекмана с катализаторами AlCl_3 и TiCl_4 почти во всех случаях (табл. 1). Несколько более низкие выходы были достигнуты при использовании сложного эфира **3c** и оксима **4c** (табл. 1, опыты 17–24, 41–48). В результате перегруппировки Фриса фенилацетата (**3a**) образуется *o*-ацетилфенол (**6a**), а *p*-изомер **7a** был обнаружен только в реакциях с катализатором AlCl_3 . С катализаторами TiCl_4 и SnCl_4 лишь небольшая доля соединения **3a** превращается в гидроксирилкетон **6a** (табл. 1, опыты 2,3,6,7), а большая часть гидролизуеться с образованием фенола. При использовании BF_3 фенилацетат (**3a**) вообще не перегруппировывается (табл. 1, опыты 4, 8). Более высокая селективность реакций наблюдалась в перегруппировках Фриса сложных эфиров **3b** и **3c** в присутствии TiCl_4 и SnCl_4 , но, как и в случае фенилацетата (**3a**), это превращение не удается осуществить с катализатором BF_3 (табл. 1, опыты 16, 24).

Перегруппировка кетоксимов **4a–c** в присутствии AlCl_3 и TiCl_4 происходит легко в обоих ИЖ **1a** и **2a**, причем с практически количественными выходами получают амиды **8a–c** (табл. 1, опыты 25–48). В отличие от арилацетатов, кетоксимы в средах ИЖ перегруппировываются даже с применением SnCl_4 и BF_3 . В продуктах реакций обнаружены и образующиеся в результате гидролиза соответствующие ацетофеноны. Таким образом, кислоты Льюиса BF_3 и SnCl_4 в ИЖ **1a** и **2a** показывают различную каталитическую активность в перегруппировках Фриса и Бекмана.

На рис. 1 и 2 представлено графическое сравнение влияния ИЖ **1a** и **2a**, а также разных кислот Льюиса на скорость превращения арилацетатов и кетоксимов. Перегруппировки Фриса фенилацетата (**3a**) и 4-метоксифенилацетата (**3b**) протекают быстро (за 30–60 мин) только с наиболее активными катализаторами TiCl_4 и AlCl_3 , и влияние обеих ИЖ на конверсию этих эфиров можно считать равноценным. Аналогичное превращение 4-хлорфенилацетата (**3c**) с TiCl_4 и AlCl_3 , а также ацетатов **3a,b** с SnCl_4 и BF_3 происходит гораздо медленнее, поэтому только в этих примерах можно по-настоящему оценивать влияние структурных элементов ИЖ на скорость перегруппировки. Результаты большинства опытов показывают несколько более высокую скорость перегруппировки в ИЖ **2a** ($[\text{C}_7\text{Py}][\text{Br}]$), причем в случае 4-хлорфенилацетата (**3c**) для всех четырех кислот Льюиса наблюдается самая большая конверсия субстрата (табл. 1, опыты 17–24). Перегруппировка происходит с наибольшей скоростью в присутствии TiCl_4 (рис. 1).

Перегруппировки Бекмана кетоксимов в присутствии катализаторов TiCl_4 и AlCl_3 также протекают легко, и конверсия исходного вещества достигает почти 100 % за 30 мин. Кетоксим **4b**, содержащий метокси-группу, перегруппировывается быстро также со SnCl_4 и BF_3 , а превращения с ними кетоксимов **4a,c** протекают медленнее, и тогда удобно наблюдать влияние структурных элементов ИЖ. Кетоксимы перегруппировываются несколько быстрее в среде ИЖ **2a**, чем в ИЖ **1a** (рис.2).

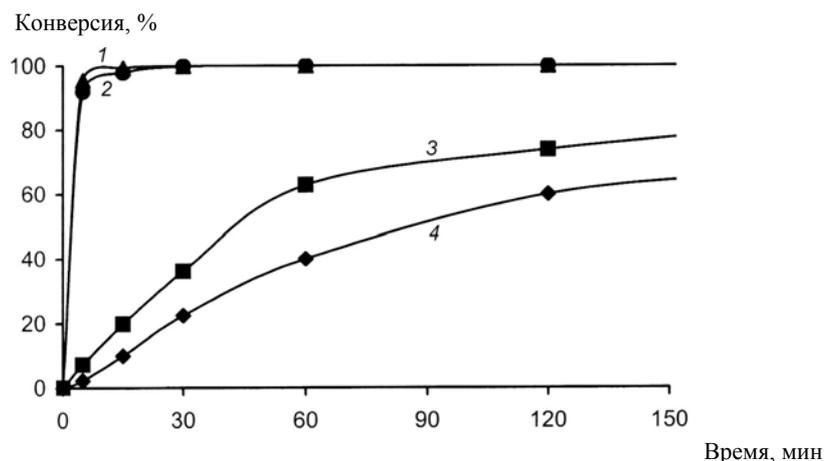


Рис. 1. Катализируемая $TiCl_4$ перегруппировка Фриса эфиров **3a** и **3c** при $120^\circ C$:
 1 – **3a**, [bmim][Br]; 2 – **3a**, [C₇Py][Br]; 3 – **3c**, [C₇Py][Br]; 4 – **3c**, [bmim][Br].

Полярность ИЖ [C₇Py][Br] и [bmim][Br] по шкале E_T^N составляет 0.840* и 0.614* соответственно (здесь и далее звёздочкой отмечены величины E_T^N , определенные нами по методике [12]). В согласии с законами Хьюза–Ингольда, при увеличении полярности растворителя возрастает скорость реакции в случае образования биполярного переходного состояния [13]. Поскольку перегруппировки Фриса и Бекмана соответствуют именно этому требованию, полученные результаты объяснимы приведенным выше различием в общей полярности ИЖ **1a** и **2a**. Скорее всего, именно поэтому в ИЖ **2a** наблюдают наиболее высокую скорость перегруппировки.

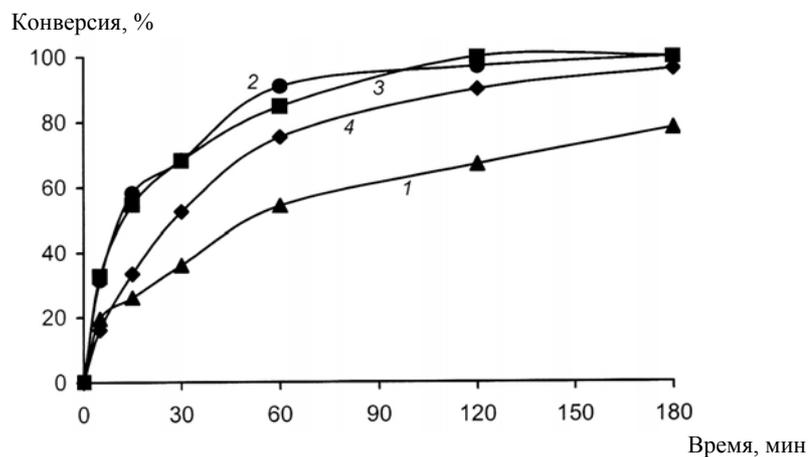


Рис. 2. Катализируемая BF_3 и $SnCl_4$ перегруппировка Бекмана кетоксимов **4a** и **4c** при $120^\circ C$: 1 – **4a**, [bmim][Br]/ BF_3 ; 2 – **4a**, [C₇Py][Br]/ BF_3 ; 3 – **4c**, [C₇Py][Br]/ $SnCl_4$; 4 – **4c**, [bmim][Br]/ $SnCl_4$.

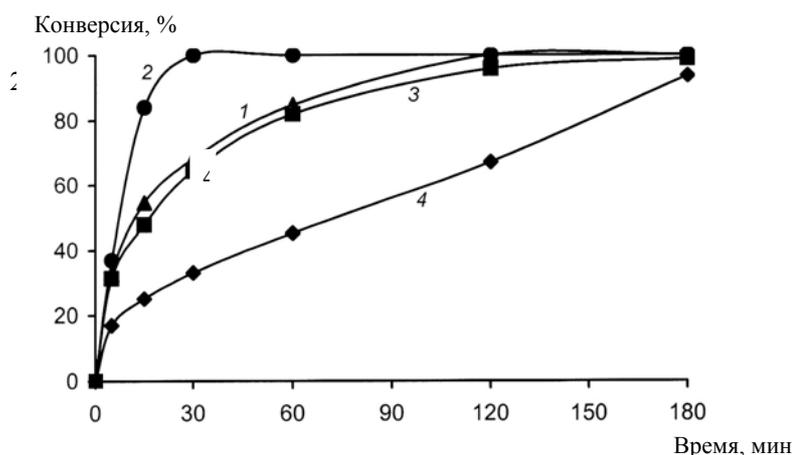


Рис. 3. Катализируемая AlCl_3 перегруппировка Фриса сложного эфира **1с** и катализируемая SnCl_4 перегруппировка Бекмана кетоксима **4с** в ионной жидкости $[\text{C}_7\text{Py}][\text{Br}]$ и нитробензоле при $120\text{ }^\circ\text{C}$: 1 – оксим 4-хлорацетофенона, $[\text{C}_7\text{Py}][\text{Br}]/\text{SnCl}_4$; 2 – оксим 4-хлорацетофенона, $\text{Ph-NO}_2/\text{SnCl}_4$; 3 – 4-хлорфенилацетат, $\text{Ph-NO}_2/\text{AlCl}_3$; 4 – 4-хлорфенилацетат, $[\text{C}_7\text{Py}][\text{Br}]/\text{AlCl}_3$

Для оценки влияния возможного π - π -взаимодействия между катионом ИЖ и переходным состоянием перегруппировок Фриса и Бекмана, последние были также проведены в ИЖ с алифатическим катионом – в бромиде тетрабутиламмония, $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Br}]$, для которого $E_T^N = 0.389$ [9]. Для сравнения протекания реакций в среде ИЖ и в обычных органических растворителях перегруппировки были осуществлены в нитробензоле ($E_T^N = 0.324$ [13]). Было установлено, что медленнее всего перегруппировка Фриса протекает в ИЖ $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Br}]$ (**1а**). Напротив, в этой среде перегруппировка Бекмана протекает быстрее, чем в других изученных ИЖ. Скорость обеих реакций в нитробензоле заметно больше, чем в ИЖ (рис. 3).

Таким образом, для понимания результатов перегруппировок следует учитывать не только общую полярность ИЖ, но и другие возможные взаимодействия последних с участниками реакций. Например, можно говорить о π - π -взаимодействии между ароматическими группами субстрата и катионом ИЖ **1а** и **2а**, которое характерно также для нитробензола, но совсем не свойственно катиону $[\text{Bu}_4\text{N}]$. Однако, нитробензол не может вступить в ион-ионное взаимодействие с переходным состоянием реакций, на которое способны все ИЖ. Из полученных результатов вытекает, что π - π -взаимодействие выгодно для перегруппировки Фриса (увеличивает скорость реакций), но крайне нежелательно для перегруппировки Бекмана (снижает скорость реакций), а ион-ионное взаимодействие между ИЖ и участниками реакций снижает скорость обеих перегруппировок.

Конверсия и содержание в реакционной смеси продуктов перегруппировки Кляйзена в ионных жидкостях и без растворителя*

Опыт №	Ионная жидкость	Эфир	Конверсия, %	9, %	10, %
1	[emim][mSO ₃] (1j)	5a	93	95	5
2	[bmim][Br] (1a)	5a	100	71	11
3	[mPy][OTs] (2d)	5a	74	0	100
4	[C ₇ Py][Br] (2a)	5a	100	2	13
5	Без растворителя	5a	68	99	1
6	[emim][mSO ₃] (1j)	5b	100	61	39
7	[bmim][Br] (1a)	5b	58	90	10
8	[C ₇ Py][Br] (2a)	5b	100	44	56
9	Без растворителя	5b	98	98	2
10	[emim][mSO ₃] (1j)	5c	96	84	16
11	[bmim][Br] (1a)	5c	100	79	21
12	[C ₇ Py][Br] (2a)	5c	100	38	62
13	Без растворителя	5c	49	41	57

* По данным ГЖХ реакционной смеси после 4 ч при 200 °С.

Перициклические реакции обычно мало зависят от природы растворителя [13], поэтому при перегруппировке Кляйзена в разных ИЖ нет существенных различий в скоростях реакций, однако некоторое различие наблюдается в соотношении продуктов (табл. 2). Так, в средах солей 1-алкил-3-метилимидазолия **1a,j** аллилфениловые эфиры **5a–c** превращаются преимущественно в аллилфенолы **9a–c**, а в средах солей 1-алкилпиридиния **2a,d** образуется больше производных дигидробензо[*b*]фурана **10a–c** – продуктов дальнейшей циклизации соединений **9a–c**. Во всех опытах с эфирами **5a–c** обнаружены также продукты их гидролиза – соответствующие фенолы.

Для оценки влияния гидрофобности катиона ИЖ, перегруппировки Фриса, Бекмана и Кляйзена были проведены в бромиды 1-алкил-3-метилимидазолия (**1**) с алкильным заместителем R разной длины.

Увеличение длины R привело к небольшому уменьшению полярности ИЖ. В шкале E_T^N это выражается следующим образом: [emim][Br] = 0.634*, [bmim][Br] = 0.614*, [hmim][Br] = 0.562*, [omim][Br] = 0.549*. У гидрофобных алкильных групп ИЖ возможно еще дополнительное гидрофобное взаимодействие с липофильными группами участников реакций и/или переходных состояний реакций. В перегруппировке Фриса 4-хлорфенилацетата (**3c**) наблюдается снижение выхода продуктов с увеличением длины R в указанных бромиды диалкилимидазолия (табл. 3, опыты 1–3), за исключением ИЖ с R = октил (табл. 3, опыт 4). (Возможно,

Таблица 3

**Конверсия и содержание в реакционной смеси продуктов перегруппировки Фриса, Бекмана и Кляйзена
в ионных жидкостях с разной длиной алкильного заместителя**

Ионная жидкость	Перегруппировка Фриса сложного эфира 3с			Перегруппировка Бекмана оксида 4с			Перегруппировка Кляйзена простого эфира 5а			
	Опыт	Конверсия, %*	6с, %*	Опыт	Конверсия, %**	8с, %**	Опыт	Конверсия, %***	9а, %***	10а, %***
[emim][Br]	1	81	100	13	97	97	25	6	66	34
[bmim][Br]	2	59	97	14	96	98	26	100	71	11
[hmim][Br]	3	56	99	15	43	84	27	22	73	27
[omim][Br]	4	66	100	16	43	80	28	60	82	18
[mmim][Br]	5	55	97	17	100	100	29	17	88	12
[bmim][Cl]	6	41	100	18	41	81	30	48	96	4
[bmim][I]	7	84	100	19	100	98	31	83	46	54
[bmim][BF ₄]	8	0	0	20	85	98	32	2	50	50
[bmim][PF ₆]	9	0	0	21	100	99	33	96	0	100
[C ₇ -Py][Br]	10	94	98	22	96	96	34	100	2	13
[C ₇ -Py][BF ₄]	11	0	0	23	94	100	35	66	24	76
[C ₇ -Py][PF ₆]	12	0	0	24	100	100	36	55	0	100

* После 3 ч с AlCl₃ при 120 °С.** После 3 ч с SnCl₄ при 120 °С.

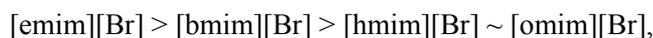
*** После 4 ч при 200 °С.

что в последнем случае октильная группа скручена в более короткую форму глобулы.) Итак, скорость перегруппировки 4-хлорфенилацетата (**3c**) снижается в следующем ряду ИЖ:



В то же время, длина R в ИЖ существенно не влияет на соотношение продуктов реакции.

Для перегруппировки Бекмана оксима 4-хлорацетофенона (**4c**) тоже наблюдается снижение его конверсии с увеличением длины R в ИЖ (табл. 3, опыты 13–16), при этом, однако, конверсия этого оксима через 3 ч в ИЖ $[\text{omim}][\text{Br}]$ и $[\text{hmim}][\text{Br}]$ практически одинакова. Кривые, характеризующие скорость реакции, наглядно демонстрируют тенденцию её снижения в ряду ИЖ:



т. е., с увеличением длины R катиона ИЖ (рис. 4).

Для перикиклической перегруппировки Кляйзена не установлено четкое влияние длины алкильной группы на конверсию исходного вещества **5a** в солях алкилимидазолия (табл. 3, опыты 25–28). Существенные различия также не замечены в соотношении продуктов – всегда в избытке образуется 2-аллилфенол (**9a**).

Для оценки влияния кислого атома Н-2 в кольце иона имидазолия на рассматриваемые перегруппировки, они были проведены в ИЖ $[\text{bmim}][\text{Br}]$ (**1a**), способной образовывать водородную связь с участниками реакций (имеющей Н-2; $E_T^N = 0.614^*$), и в ИЖ $[\text{bmmim}][\text{Br}]$ (**1i**) (имеющей вместо Н-2 метильную группу; $E_T^N = 0.486^*$), которая на это не способна. Значения E_T^N для ИЖ ряда $[\text{bmim}]$ значительно выше, чем для ИЖ $[\text{bmmim}][\text{Br}]$. Это, кроме прочего, означает, что кислотность атома Н-2 существенно дополняет общую полярность ИЖ.

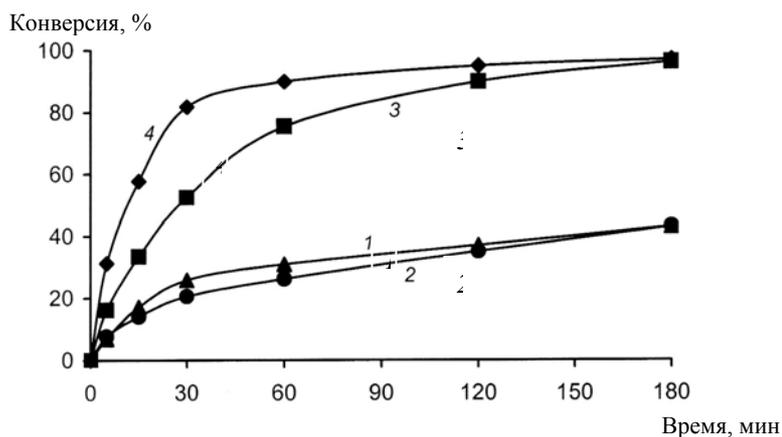


Рис. 4. Перегруппировка Бекмана кетоксима **4c**, катализируемая SnCl_4 в ИЖ разной гидрофильности при $120\text{ }^\circ\text{C}$: 1 – $[\text{hmim}][\text{Br}]$; 2 – $[\text{omim}][\text{Br}]$; 3 – $[\text{bmim}][\text{Br}]$; 4 – $[\text{emim}][\text{Br}]$

При перегруппировке Фриса конверсия 4-хлорфенилацетата (**3c**) в ИЖ [bmim][Br] несколько выше, чем в ИЖ [bmmim][Br] (табл. 3, опыты 2, 5). Противоположная тенденция наблюдается при перегруппировке Бекмана кетоксима **4c** в среде [bmim][Br] и [bmmim][Br] (табл. 3, опыты 14, 17). Это значит, что в перегруппировке Бекмана нежелательно формирование дополнительной водородной связи между участниками реакции и ИЖ. Образование такой (дополнительной) связи в перациклической перегруппировке Кляйзена аллилфенилового эфира **5a** существенно ускоряет реакцию (ср. опыты 26 и 29).

Тип аниона в ИЖ заметно влияет на скорость перегруппировки Фриса и Бекмана, а при перегруппировке Кляйзена это влияние сказывается только на соотношении продуктов. Менее основной и/или более объемистый анион слабее связывается с катионом ИЖ, увеличивая возможность более тесного взаимодействия этого катиона с участниками реакций. Влияние на перегруппировку Фриса и Бекмана анионов галогенидов соответствует их нуклеофильности в полярных протонных растворителях: [bmim][I] > [bmim][Br] > [bmim][Cl] (табл. 3). При перегруппировке Фриса эфира **3c** и перегруппировке Бекмана оксима **4c** наибольший выход наблюдают именно в среде [bmim][I] (табл. 3, опыты 7, 19). В ИЖ с комплексными анионами BF_4^- и PF_6^- перегруппировка Фриса эфира **3c** не протекает совсем (табл. 3, опыты 8, 9, 11, 12). При перегруппировке Бекмана кетоксима **4c** в ИЖ, независимо от природы их катиона, было замечено снижение скорости в ряду анионов: $\text{PF}_6^- > \text{Br}^- > \text{BF}_4^-$ (табл. 3, опыты 22–24). Следует отметить, что кетоксим **4c** перегруппировывается в средах ИЖ [bmim][PF_6] и [C₇Ry][PF_6] быстро – в течение 5 мин (табл. 3, опыты 21, 24). Однако, при этом нужно учесть упомянутый в литературе легкий гидролиз аниона PF_6^- с образованием HF [7, 14], которая может быть истинным катализатором перегруппировки. Рассмотренные результаты подтверждают отмеченное выше противоположное влияние анионов ИЖ на скорость перегруппировок Фриса и Бекмана.

При перегруппировке Кляйзена аллилфенилового эфира **5a** наиболее высокие выходы 2-аллилфенола (**9a**) достигнуты в ИЖ, содержащих галогенид-анионы (табл. 3, опыты 25–30), за исключением ИЖ [C₇Ry][Br] и [bmim][I] (табл. 3, опыты 31, 34). Легко превращаются в соответствующие 2-аллилфенолы все аллиларилловые эфиры **5a–c** в ИЖ с алкансульфонат-анионом [emim][mSO₃] (табл. 2, опыты 1, 6, 10). В ИЖ [bmim][BF_4] эфир **5a** образует аллилфенол **9a** и дигидробензофуран **10a**, (**9a:10a** ~ 1:1), а в ИЖ, содержащих анион PF_6^- , за 4 ч этот эфир полностью превращается в продукт **10a** (табл. 3, опыты 33, 36).

Таким образом, для перегруппировок Фриса и Бекмана наблюдают небольшое увеличение скорости в бромиде 1-гептилпиридиния (**2a**) по сравнению с бромидом 1-бутил-3-метилимидазолия (**1a**). ИЖ с ароматическими катионами увеличивают скорость перегруппировки Фриса, а перегруппировку Бекмана ускоряют ИЖ с алифатическими катионами. Обе эти реакции протекают быстрее в молекулярной жидкости – нитробензоле, чем в ИЖ. Увеличение гидрофобности ИЖ снижает скорость перегруппировок Фриса и Бекмана, а образование водородной связи между атомом Н-2 иона имидазолия в ИЖ и электроно-донорными

группами участников реакций по-разному влияют на их скорость – ускоряет первую, но замедляет вторую. Скорость этих перегруппировок больше в ИЖ с более нуклеофильными анионами **1c**, чем ИЖ, содержащих менее нуклеофильный анион **1b**. Влияние комплексных анионов на обе реакции противоположно: ИЖ с анионном PF_6^- снижают скорость перегруппировки Фриса, но ускоряют перегруппировку Бекмана. Продукты перегруппировки Кляйзена аллилариловых эфиров – 2-аллилфенолы **9** – в средах ИЖ часто циклизуются в производные дигидробензо[*b*]фуранов **10**, и этой циклизации благоприятствуют ИЖ, содержащие более полярный катион пиридиния и/или анион PF_6^- .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализы с помощью ГЖХ проведены на приборе Hewlett Packard 5890 с капиллярной колонкой А DB-5MS (30 м × 0.25 мм) и пламенно-ионизационным детектором (скорость H_2 30, воздуха 300, гелия 25 мл/мин). Температура испарителя 250 °С. Анализы ГХ/МС проведены на приборе Shimadzu GC 2010 с масс-спектрометром QP 2010 (энергия ионизирующих электронов 70 эВ) и испарителем ОАС 20i (отношение разделения газоносителя в испарителе 1:30). Объем образца для анализа 1 мкл.

Спектры ЯМР ^1H сняты на спектрометре Varian Mercury BB (200 МГц) в CDCl_3 (соединения **6a–c**, **7a**, **8a–c**, **9a–c**, **10a–c**) и DMSO-d_6 (ИЖ **1a–i**, **2a–c**), внутренний стандарт ТМС.

Ионные жидкости: бромид, хлорид, иодид, тетрафторборат и гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (**1a–e**), бромиды 1-алкил(этил, гексил, октил)-3-метилимидазолия (**1f–h**), бромид 1-бутил-2,3-диметилимидазолия (**1i**), метансульфонат 1-метил-3-этилимидазолия (**1j**), бромид, тетрафторборат и гексафторфосфат 1-гептилпиридиния (**2a–c**) и *n*-толуолсульфонат 1-метилпиридиния (**2d**) получены по известным методикам [15–19]. Использованы бромид тетрабутил-аммония фирмы Aldrich, метансульфонат 1-метил-3-этилимидазолия (**1j**) фирмы Solvent-Innovation. Арилацетаты **3a–c**, кетоксимы **4a–c** и аллилариловые эфиры **5a–c** получены по методикам [20, 21].

Перегруппировка Фриса 4-хлорфенилацетата (3c) в среде [bmim][Br] в присутствии катализатора TiCl_4 . К 1.15 г (5.25 ммоль) [bmim][Br] приливают 1.15 мл (1.99 г, 10.50 ммоль) TiCl_4 . Полученную смесь выдерживают при температуре 120 °С в течение 30 мин в атмосфере аргона. Затем к смеси добавляют 0.75 г (4.38 ммоль) соединения **1c** и реакцию выдерживают 3 ч при 120 °С. После 5, 15, 30, 60, 120 и 180 мин из реакционной смеси отбирают образцы для анализа (~1 мг). К образцу добавляют 2 мл 6 М HCl , тщательно размешивают и экстрагируют эфиром (2 × 3 мл). Суммарный экстракт анализируют с помощью ГЖХ.

Перегруппировку Фриса с другими ИЖ, арилацетатами и кислотами Льюиса проводят аналогично. Полученные результаты обобщены в табл. 1, 3 и отражены на рис. 1, 3.

Перегруппировка Бекмана оксима 4-хлорацетофенона (4c) в среде $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Br}]$ в присутствии катализатора $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$. К 0.47 г (1.46 ммоль) $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Br}]$ приливают 0.37 мл (0.41 г, 2.92 ммоль) $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$. Полученную смесь выдерживают при 120 °С в течение 30 мин в атмосфере аргона. Затем добавляют 0.26 г (1.46 ммоль) оксима **4c** и реакцию выдерживают еще 3 ч при 120 °С. После 5, 15, 30, 60, 120 и 180 мин из реакционной смеси отбирают

образцы для анализа (~1 мг). К образцу добавляют 2 мл H₂O, тщательно перемешивают и экстрагируют эфиром (2 × 3 мл). Объединенный экстракт анализируют с помощью ГЖХ.

Перегруппировку Бекмана с другими ионными жидкостями, кетоксимами и кислотами Льюиса проводят аналогично. Полученные результаты обобщены в табл. 1, 3 и отображены на рис. 2, 4.

Перегруппировка Кляйзена аллилфенилового эфира (5a) в среде [bmim][Br]. К 0.49 г (2.23 ммоль) [bmim][Br] приливают 0.30 г (2.23 ммоль) эфира **5a**. Полученную смесь выдерживают при температуре 200 °С в течение 4 ч в атмосфере аргона. После 5, 15, 30, 60, 120, 180 и 240 мин из реакционной смеси отбирают образцы для анализа (~1 мг). После описанной выше обработки образцы анализируют с помощью ГЖХ.

Перегруппировку Кляйзена с другими ИЖ и с аллилфениловыми эфирами проводят аналогично. Полученные результаты обобщены в табл. 2, 3.

Продукты перегруппировок 6–10. После окончания перегруппировки реакционную смесь трижды экстрагируют эфиром. Экстракт упаривают, остаток перегоняют при пониженном давлении или перекристаллизовывают из разбавленного этанола. В случае смеси продуктов (**6a** и **7a**, **9b** и **10b**, **9c** и **10c**) ее разделяют на колонке с силикагелем, элюент этилацетат–гексан, 3:1.

2-Гидроксиацетофенон (6a), бесцветная жидкость, т. кип. 76 °С (3 мм рт. ст.), (т. кип. 218 °С [22]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 11.99 (1H, с, OH); 7.85 (1H, д, д, *J* = 8.4, *J* = 1.7, H-6); 7.49 (1H, д, т, *J* = 8.4, *J* = 1.7, H-4); 6.90 (2H, м, H-3,5); 2.54 (3H, с, CH₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 136 [M]⁺ (38).

4-Гидроксиацетофенон (7a), белые кристаллы, т. пл. 108 °С (из разбавленного этанола) (т. пл. 108–109 °С [23]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.26 (1H, с, OH); 7.86 (2H, д, *J* = 8.3, H-2,6); 6.9 (2H, д, *J* = 8.3, H-3,5); 2.54 (3H, с, CH₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 136 [M]⁺ (30).

2-Гидрокси-5-метоксиацетофенон (6b), белые кристаллы, т. пл. 49 °С (из разбавленного этанола) (т. пл. 52 °С [24]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 11.45 (1H, с, OH); 7.29 (1H, д, *J* = 3.1, H-6); 7.16 (1H, д, д, *J* = 8.9, *J* = 3.1, H-4); 6.88 (1H, д, *J* = 8.9, H-3); 3.08 (3H, с, CH₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 166 [M]⁺ (87).

2-Гидрокси-5-хлорацетофенон (6c), белые кристаллы, т. пл. 53 °С (из разбавленного этанола). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 11.72 (1H, с, OH); 7.83 (1H, д, *J* = 2.7, H-6); 7.53 (1H, д, д, *J* = 8.9, *J* = 2.7, H-4); 6.83 (1H, д, *J* = 8.9, H-3); 2.62 (3H, с, CH₃). Масс-спектр, *m/z*, (*I*_{отн.}, %): 170 [M]⁺ (38).

N-Фенилэтанамид (8a), белые кристаллы, т. пл. 115 °С (из разбавленного этанола) (т. пл. 113–115 °С [25, с. 1252]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 9.90 (1H, с, NH); 7.50 (2H, д, *J* = 8.1, H-2,6); 7.31 (2H, т, *J* = 8.1, *J* = 7.7, H-3,5); 6.99 (1H, т, *J* = 8.1, *J* = 7.7, H-4); 2.02 (3H, с, CH₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 135 [M]⁺ (24).

N-(4-Метоксифенил)этанамид (8b), белые кристаллы, т. пл. 127 °С (из разбавленного этанола) (т. пл. 128–130 °С [25, с. 10]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 9.76 (1H, с, NH); 7.45 (2H, д, *J* = 8.8, H-2,6); 6.83 (2H, д, *J* = 8.8, H-3,5); 3.69 (3H, с, OCH₃); 1.98 (3H, с, CH₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 165 [M]⁺ (26).

N-(4-Хлорфенил)этанамид (8c), белые кристаллы, т. пл. 173 °С (из разбавленного этанола) (т. пл. 172–180 °С [25, с. 352]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 10.04 (1H, с, NH); 7.58 (2H, д, *J* = 8.9, H-3,5); 7.30 (2H, д, *J* = 8.9, H-2,6); 2.02 (3H, с, CH₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 154 [M]⁺ (100).

2-Аллилфенол (9a), бесцветная жидкость, т. кип. 56 °С (3 мм рт. ст.) (т. кип. 103–106 °С (19 мм рт. ст.) [20]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 9.28 (1H, с, OH); 7.13–6.65 (4H, м, H-2,3,4,5); 5.93 (1H, д, д, т, *J* = 16.8, *J* = 9.9, *J* = 6.6, CH=CH₂);

5.01 (2H, м, CH=CH₂); 3.26 (2H, д, *J* = 6.6, ArCH₂). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 134 [M]⁺ (100).

2-Метил-2,3-дигидробензо[*b*]фуран (10a), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.22–6.81 (4H, м, H-4,7); 4.98 (1H, м, H-2); 3.36 (1H, д. д., $J = 15.5$, $J = 8.5$, H-3); 2.86 (1H, д. д., $J = 15.5$, $J = 7.9$, H-3); 1.52 (3H, д., $J = 6.8$, CH_3). Спектр идентичен приведенному в литературе [26]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 134 $[\text{M}]^+$ (100).

2-Аллил-4-метоксифенол (9b), бесцветная жидкость, т. кип. 74 °С (3 мм рт. ст.) (т. кип. 102 °С (10^{-1} мбар) [27]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.82 (1H, с, OH); 6.74–6.54 (3H, м, H-2,4,5); 5.92 (1H, д. д. т., $J = 17.0$, $J = 10.1$, $J = 6.6$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.99 (2H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 3.62 (3H, с, OCH_3); 3.23 (2H, д., $J = 6.7$, ArCH_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 164 $[\text{M}]^+$ (100).

2-Метил-5-метокси-2,3-дигидробензо[*b*]фуран (10b), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.70–6.60 (3H, м, H-4,6,7); 4.84 (1H, м, H-2); 3.69 (3H, с, OCH_3); 3.20 (1H, д. д., $J = 15.9$, $J = 8.6$, H-3); 2.75 (1H, д. д., $J = 15.9$, $J = 7.2$, H-3); 1.40 (3H, д., $J = 6.2$, CH_3). Спектр идентичен приведенному в литературе [28]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 164 $[\text{M}]^+$ (100).

2-Аллил-4-нитрофенол (9c), желтоватые кристаллы, т. пл. 75 °С (из разбавленного этанола) (т. пл. 70–72 °С [29]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.57 (1H, с, OH); 7.85–7.14 (3H, м, H-3,5,6); 5.95 (1H, д. д. т., $J = 16.1$, $J = 10.1$, $J = 5.9$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.95 (2H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 3.70 (2H, д., $J = 5.9$, ArCH_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 179 $[\text{M}]^+$ (94).

2-Метил-5-нитро-2,3-дигидробензо[*b*]фуран (10c), желтоватая жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.85–7.07 (3H, м, H-4,6,7); 5.07 (м, 1H, H-2); 3.55 (1H, д. д., $J = 15.6$, $J = 9.3$, H-3); 3.18 (1H, д. д., $J = 15.6$, $J = 7.5$, H-3); 1.82 (3H, д., $J = 6.2$, CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 179 $[\text{M}]^+$ (100).

Авторы выражают искреннюю благодарность Социальному фонду Европы за финансовую поддержку данного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd ed., Weinheim, Wiley: VCH, 2008.
2. T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
3. S. T. Handy, *Curr. Org. Chem.*, **9**, 959 (2005).
4. C. F. Poole, *J. Chromatogr. A*, **1037**, 49 (2004).
5. T. L. Greaves, C. Drummond, *Chem. Rev.*, **108**, 206 (2008).
6. V. I. Pârvolescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.*, **107**, 2615 (2007).
7. S. Chowdhury, R. S. Mohan, J. L. Scott, *Tetrahedron*, **63**, 2363 (2007).
8. J. R. Harjani, S. J. Nara, M. M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 1979 (2001).
9. C. Reichardt, *Green Chem.*, **7**, 339 (2005).
10. L. Crowhurst, N. L. Lancaster, J. M. Perez Arlandis, T. Welton, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 11549 (2004).
11. C. Reichardt, *Pure Appl. Chem.*, **76**, 1903 (2004).
12. M. J. Muldoon, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 433 (2001).
13. К. Райхардт, *Растворители и эффекты среды в органической химии*, Мир, Москва, 1991.
14. N. Papaiconomou, N. Yakelis, J. Salminen, R. Bergman, J.M. Prausnitz, *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 1389 (2006).
15. J. Dupont, C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, *Org. Synth.*, **79**, 236

- (2002).
16. J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.*, **3**, 156 (2001).
 17. T. Nishida, Y. Tashiro, M. Yamamoto, *J. Fluorine Chem.*, **120**, 135 (2003).
 18. P. Nockemann, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Phys. Lett.*, **415**, 131 (2005).
 19. F. F. C. Bazito, Y. Kawano, R. M. Torresi, *Electrochim. Acta*, **52**, 6427 (2007).
 20. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Singapore, Longman, 1999.
 21. A. B. Fernandez, A. Marinas, T. Blasco, V. Fornes, A. Corma, *J. Catal.*, **243**, 270 (2006).
 22. K. V. Auwers, M. Lechner, H. Bundesmann, *Chem. Ber.*, **58**, 36 (1925).
 23. H. V. Krannichfeldt, *Chem. Ber.*, **47**, 156 (1914).
 24. S. V. Konstanecki, V. Lampe, *Chem. Ber.*, **37**, 773 (1904).
 25. *The Merck Index – An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, Biologicals*, USA, 1996, vol. 12.
 26. F. Zulfıgar, T. Kitazume, *Green Chem.*, **2**, 296 (2000).
 27. R. Manetsch, Lei Zheng, M. T. Reymond, W.-D. Woggon, J.-L. Reymond, *Chem. Eur. J.*, 2487 (2004).
 28. Y. Ito, R. Kato, K. Hamashima, Y. Kataoka, Y. Oe, T. Ohta, I. Furukawa. *J. Organometallic Chem.*, **692**, 691 (2007).
 29. W. A. L. van Otterlo, G. L. Morgans, L. G. Madeley, S. Kuzvidza, S. S. Moleele, N. Thornton, Ch. B. de Koning, *Tetrahedron*, **61**, 7746 (2005).

Латвийский университет, Химический факультет,
LV-1586 Рига, Латвия
e-mail: zicmanis@latnet.lv

Поступило 30.05.2008
После доработки 04.08.2009