

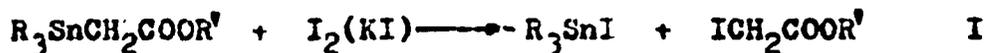
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ СВЯЗИ  $\sigma$ -Sn В РЕАКЦИЯХ СТАННИ-  
ЛИГОВАННЫХ АЛКИЛАЦЕТАТОВ С ИОДОМ В ПРИСУТСТВИИ  $R_3SnI$ 

А.Н.КАШИН, М.Л.ТУЛЬЧИНСКИЙ, И.П.БЕЛЕЦКАЯ, О.А.РЕУТОВ

Московский государственный университет,  
Химический факультет, Москва, 117284, СССР.

Для реакций электрофильного замещения с участием металл-органических соединений известны два основных вида катализа: нуклеофильный катализ, при котором нуклеофил активирует субстрат, и электрофильный катализ, связанный с активацией электрофила, например, кислотой Льюиса (1). При изучении реакций оловоорганических производных этилацетата с иодом в присутствии  $R_3SnI$  обнаружен особый вид катализа, который нельзя объяснить в рамках известных представлений (2).

Реакция  $R_3SnCH_2COOR'$  ( $R = Me, Et, Bu, Ph$ ;  $R' = Et$  и  $R = Bu$ ;  $R' = Me, Et, i-Pr, t-Bu$ ) с  $I_2$  в присутствии  $KI$  в ДМФА при  $20^\circ C$

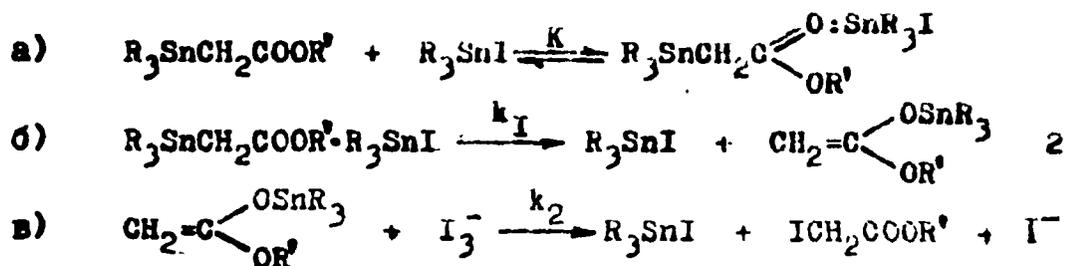


является автокаталитической, причем, как оказалось, ускорение реакции связано с образованием  $R_3SnI$ . В присутствии избытка  $R_3SnI$  реакция I имеет первый порядок по субстрату и  $I_2^-$  и скорость реакции не зависит от концентрации  $KI$  и  $R_3SnI$ . В этих условиях скорость реакции I зависит от природы групп  $R$  и  $R'$  следующим образом:

$R$ в $R_3SnCH_2COOEt$	Me	Et	Bu	Ph
$k_{2эксп.}$ (л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> )	1.34	0.76	0.38	0.0072
$R'$ в $R_3SnCH_2COOR'(R=Bu)$	Me	Et	i-Pr	t-Bu
$k_{2эксп.}$ (л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> )	0.41	0.38	0.17	0.042

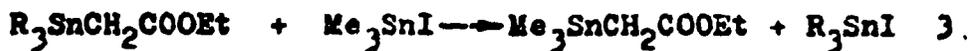
При малых концентрациях  $R_3SnI$  реакция I имеет первый порядок по субстрату,  $I_2^-$  и  $R_3SnI$ .

Анализ полученных кинетических закономерностей и характер влияния природы групп  $R$  и  $R'$  на скорость реакции позволил предложить следующий механизм реакции I.



Согласно схеме 2, активным интермедиатом в реакции I является O-таутомер, который образуется при енолизации  $R_3SnCH_2COOR'$  и присутствует в реакционной смеси при малой стационарной концентрации. Катализ  $R_3SnI$ , таким образом, сводится к ускорению металлтропной перегруппировки  $\alpha$ - $\beta$  исходного соединения. Каталитический эффект  $R_3SnI$  изменяется в ряду:  $Bu_3SnI < Et_3SnI < Ph_3SnI \approx Me_3SnI$ .

Для реакции  $R_3SnCH_2COOEt$  ( $R \neq Me$ ) с  $I_2(KI)$  в присутствии  $Me_3SnI$  установлен дополнительный путь активации реакции, суть которого состоит в том, что в результате обменной реакции 3 образуется более активное соединение,  $Me_3SnCH_2COOEt$ .



Добавки  $R_3SnI$  катализируют также реакции  $R_3SnCH_2COOR'$  с альдегидами (3) и тетраацетатом свинца (4), которые в отсутствие  $R_3SnI$  не идут совсем или происходят крайне медленно. Механизм катализа в этих реакциях, по-видимому, тот же, что и в случае реакции с иодом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О.А.Реутов, И.П.Белецкая, В.И.Соколов. Механизмы реакций металлоорганических соединений, "Химия", М., 1972.
2. А.Н.Кашин, М.Д.Тульчинский, И.П.Белецкая, О.А.Реутов. "Изв.АН СССР. Сер.хим.", 1982, № 9, стр. 2185.
3. А.Н.Кашин, М.Д.Тульчинский, И.П.Белецкая, О.А.Реутов. "Изв.АН СССР. Сер.хим.", 1982, № 9, стр. 2184-2185.
4. А.Н.Кашин, М.Д.Тульчинский, И.П.Белецкая, О.А.Реутов. "Изв.АН СССР. Сер.хим.", 1983, № 7, стр. 1692.