

Константы скорости  $k_7^{\text{экс}}$  и выход радикалов из клетки  $e$  (инициатор — азоизобутиронитрил) в присутствии растворителей измеряли методами хемилюминесценции [10] и газометрически [11] в интервале температур 60—80° С и  $w_i = 1.77 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с). Очистку исходных веществ и растворителей проводили по общеизвестным методикам. Степень чистоты кумола и растворителей проверялась кинетическим методом, т. е. если скорость окисления кумола и его смесей с растворителями не изменялась при последующей их очистке.

### Литература

- [1] Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 328.
- [2] Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 41, 2006 (1967); Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, ТЭХ, 3, 620 (1967); Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1748; Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2261.
- [3] Е. Т. Денисов, А. Л. Александров, В. П. Шередин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1583; Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, ЖФХ, 38, 639 (1964).
- [4] В. Г. Калоерова, А. Н. Николаевский, П. Винтер, РЖХим, 23Б 1182 деп. (1976).
- [5] В. Г. Калоерова, А. Н. Николаевский, Р. В. Кучер, Т. А. Батрак, ДАН СССР, 242, 641 (1978).
- [6] Л. Г. Зеленская, А. В. Иогансен, Ж. прикл. спектр., 16, 108 (1974).
- [7] С. Е. Одиноков, А. В. Иогансен, А. К. Дзизенко, Ж. прикл. спектр., 14, 418 (1971).
- [8] Л. К. Скрунц, Б. А. Геллер, ТЭХ, 9, 219 (1973).
- [9] Н. Н. Михайлова, Т. Л. Толстых, ЖОХ, 44, 2561 (1974).
- [10] О. Н. Карпунин, В. Я. Шляпнито, Н. В. Золотова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1718.
- [11] В. Ф. Цепалов, Зав. лаб., 1964, 111.

Поступило 30 VII 1979

Донецкий государственный университет  
Институт физико-органической  
химии и углехимии  
Академии наук Украинской ССР

Журнал органической химии  
том XVII, вып. 3 (1981)

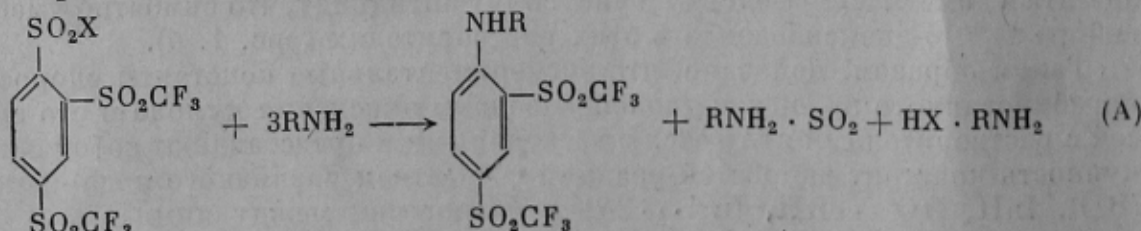
УДК 547.541.1:541.128

## ОБЩЕОСНОВНЫЙ КАТАЛИЗ В РЕАКЦИИ 2,4-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)- БЕНЗОЛСУЛЬФОНАНИЛИДА С БУТИЛАМИНОМ

Р. В. Визгерт, С. Г. Шейко

Измерена кинетика реакции 2,4-бис(трифторметилсульфонил)бензолсульфониланилида с бутиламином в бензоле при 50° С и показано, что процесс арилирования бутиламином включает два потока: некаталитический с константой  $k_0$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) и каталитический с константой  $k_c$  (л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>). С целью выяснения механизма катализа в качестве катализаторов применялись добавки различных органических оснований; установлено, что все они способствуют ускорению реакции по механизму общесосновного катализа. Использование спиртов в качестве растворителей дало возможность предположить, что основной вклад в увеличение констант скорости реакций вносит нуклеофильное содействие спиртов протеканию реакций в ходе общесосновного катализа.

В работе [1] было показано, что наличие двух трифторметилсульфонильных групп в положениях орто-, пара-бензольного кольца кислотной части молекул производных  $(CF_3SO_2)_2C_6H_3SO_2X$  при  $X=Cl, F, NHC_6H_5$  приводит к переносу реакционного центра с серы сульфогруппы на углерод бензольного кольца в реакциях этих соединений с сильноосновными пространственно незатрудненными аминами.



В настоящей работе для выяснения механизма реакций таких соединений с первичными алифатическими аминами нами спектрофотометрическим методом измерена кинетика взаимодействия 2,4-бис(трифторметилсульфонил)бензолсульфонанилида с бутиламином в условиях избытка последнего в бензоле (50° С).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

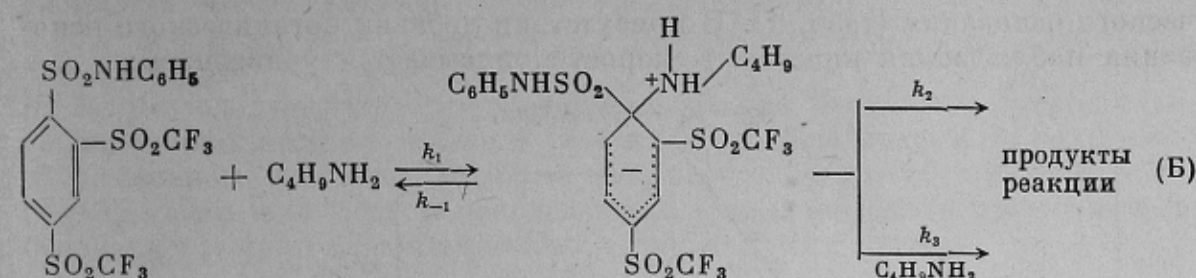
Величины наблюдаемых констант скорости  $k_n$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) реакций, изучаемых в псевдомономолекулярных условиях, находятся в линейной зависимости от концентрации бутиламина (рис. 1), которая может быть представлена следующим уравнением:

$$k_n = k_0 + k_b b, \quad (1)$$

где  $b$  — концентрация бутиламина.

Из уравнения (1) следует, что реакция протекает по двум параллельным потокам: некаталитическому с константой скорости  $k_0$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) и каталитическому, характеризующему константой  $k_b$  (л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>). Величины  $k_0$  и  $k_b$ , вычисленные из уравнения (1) при помощи метода наименьших квадратов, представлены в табл. 1.

На основании литературных данных [2-5] и результатов, полученных в настоящей работе, можно предположить, что изучаемая реакция идет в две стадии: присоединение нуклеофила к субстрату и распад образовавшегося промежуточного продукта цвиттер-ионного типа (схема Б).



Вторая молекула амина выполняет роль катализатора, участвуя в образовании водородной связи с продуктом цвиттер-ионного типа и тем самым способствуя отрыву протона от аммонийного атома азота и удалению уходящей группы.

Применение принципа стационарности к схеме (Б) дает уравнение (2), из которого при условии  $(k_2 + k_3 [B]) \ll k_{-1}$  вытекает уравнение (3), тождественное экспериментальному уравнению (1).

$$v = \frac{k_1 k_2 [ArX][B] + k_1 k_3 [ArX][B]^2}{k_{-1} + k_2 + k_3 [B]}, \quad (2)$$

$$v = k [ArX][B] + k' [ArX][B]^2, \quad (3)$$

где  $ArX$  — субстрат,  $B$  — нуклеофил. Наличие члена третьего порядка в уравнении (3) означает, что распад промежуточного продукта определяет скорость реакции.

В литературе [6-8] имеются сведения о наличии в реакциях нуклеофильного ароматического замещения как общесосновного, так и бифункционального катализа аминами, спиртами и добавками органических оснований различной природы.

Для выяснения механизма каталитического действия различных органических оснований целесообразно установить количественную зависимость между каталитической активностью катализаторов и каким-либо параметром, описывающим их свойства. С этой целью была измерена кинетика исследуемой реакции при соотношении субстрат : нуклеофил 1 : 30 (в случае ацетона и этилацетата 1 : 120) и большом избытке органи-

Таблица 1

Значения наблюдаемых ( $k_n$ ) и каталитических ( $k_m$ ) констант скорости для реакции 2,4-бис(трифторметилсульфонил)бензолсульфонанилида с бутиламином в бензоле в присутствии катализаторов, 50° С

Катализатор	$m$	$k_n \cdot 10^2$	$k_m$	Катализатор	$m$	$k_n \cdot 10^2$	$k_m$
Ацетон	0.198	3.39±0.01	0.154±0.007	Бутиламин	0.005	1.65±0.01	2.77±0.01 <sup>a</sup>
	0.412	6.52±0.13			0.010	3.05±0.01	
	0.501	8.12±0.40			0.015	4.35±0.01	
Этилацетат	0.200	3.25±0.04	0.073±0.005	ДМСО <sup>б</sup>	0.031	8.71±0.02	4.26±0.26
	0.401	4.52±0.12			0.077	44.26±0.01	
	0.505	5.42±0.02			0.109	60.40±0.01	
	0.596	6.14±0.02			0.160	79.86±0.01	
Диоксан	0.222	1.49±0.01	0.019±0.001	Этанол	0.16	3.39±0.04	0.014±0.001
	0.322	1.73±0.02			0.25	4.79±0.02	
	0.399	1.88±0.01			0.32	5.60±0.01	
	0.644	2.36±0.03			0.64	10.04±0.22	
Пиридин	0.329	24.3±0.1	0.678±0.037	Трет.-бутиловый спирт	0.16	2.91±0.03	0.094±0.002
	0.420	29.9±0.2			0.45	5.58±0.06	
	0.629	44.5±0.2			0.64	7.47±0.11	
Триэтиламин	0.009	5.36±0.09	1.32±0.03				
	0.011	6.10±0.14					
	0.015	7.42±0.13					

Примечание. <sup>a</sup> Определено из зависимости  $k_n = k_0 + k_b b$ . <sup>б</sup> Диметилсульфоксид.

ческого основания (табл. 1). В присутствии добавки органического основания наблюдаемая константа скорости описывается уравнением:

$$k_n = k_0 + k_b b + k_m m, \quad (4)$$

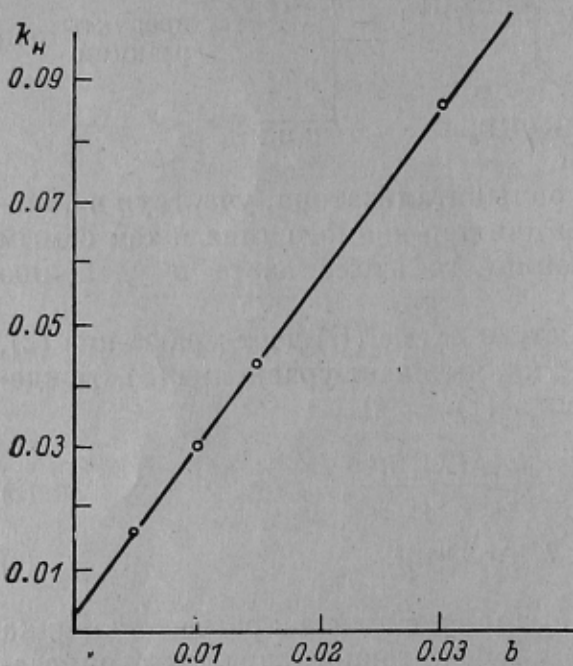


Рис. 1. Зависимость константы  $k_n$  от концентрации бутиламина в реакции с 2,4-бис(трифторметилсульфонил)бензолсульфонанилидом в бензоле, 50° С.

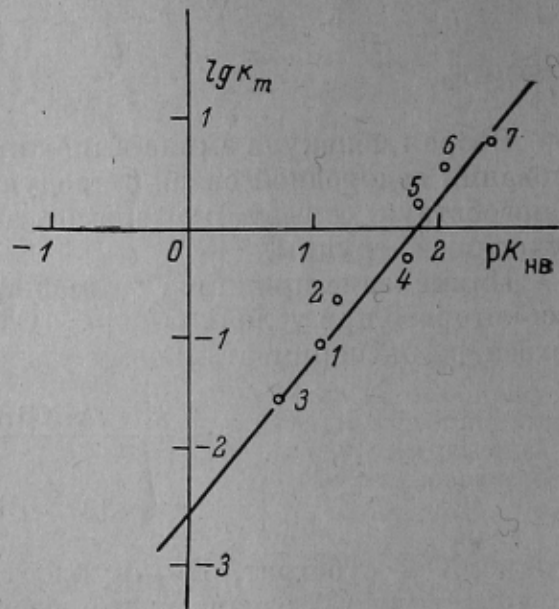


Рис. 2. Зависимость  $\lg k_m$  от  $pK_{HV}$  для реакции 2,4-бис(трифторметилсульфонил)бензолсульфонанилида с бутиламином в бензоле в присутствии органических оснований, 50° С.

1 — ацетон, 2 — этилацетат, 3 — диоксан, 4 — пиридин, 5 — триэтиламин, 6 — бутиламин, 7 — диметилсульфоксид.

где  $k_m$  ( $л^2 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$ ) — константа скорости реакции, катализируемой добавками органических оснований,  $m$  (моль/л) — концентрация вводимого органического основания.



Таблица 2

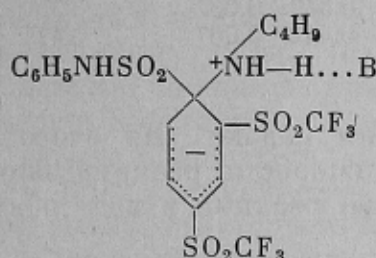
Значения  $k_m$  ( $\text{л}^2 \cdot \text{мол}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ),  $pK_a$  и  $pK_{\text{НВ}}$  для реакции 2,4-бис(трифторметилсульфонил)бензолсульфонанилида с бутиламином в бензоле в присутствии органических оснований,  $50^\circ \text{C}$

№ соединения	Катализатор	$k_m$	$pK_a$	$pK_{\text{НВ}}$
I	Диоксан	$0.020 \pm 0.001$	-3.2	0.71
II	Этилацетат	$0.073 \pm 0.005$	-5.1	1.08
III	Ацетон	$0.154 \pm 0.007$	-7.2	1.18
IV	Пиридин	$0.678 \pm 0.037$	5.52	1.88
V	Триэтиламин	$1.32 \pm 0.03$	10.90	1.91
VI	Бутиламин	$2.770 \pm 0.012$	10.72	2.11
VII	Диметилсульфоксид	$4.26 \pm 0.26$	-1.49	2.53
VIII	Этанол	$0.014 \pm 0.001$	-2.3	
IX	Трет.-бутиловый спирт	$0.095 \pm 0.001$	-3.8	

При анализе данных табл. 2 мы не обнаружили закономерностей в изменении каталитических констант  $k_m$  соединений (I—IX) с изменением  $pK_a$  этих соединений в воде, возможно, из-за разной зависимости диссоциации органических соединений в воде и бензоле. Однако величины  $k_m$  ( $k_b$  для бутиламина) соединений (I—VII) хорошо коррелируют с величинами  $pK_{\text{НВ}}$  — логарифмами констант ассоциации соответствующих оснований с *n*-фторфенолом в  $\text{CCl}_4$  при  $25^\circ \text{C}$  [9], характеризующими способность катализаторов к образованию водородной связи (рис. 2). Эта зависимость может быть выражена уравнением:

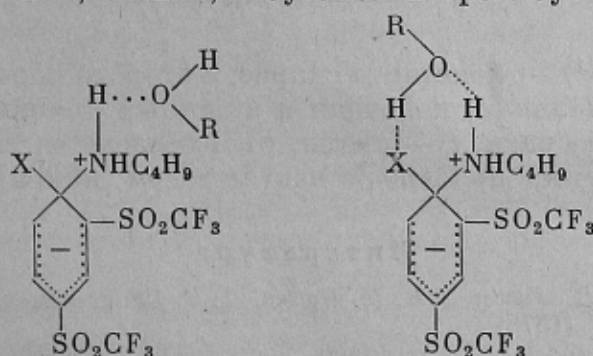
$$\lg k_m = (-2.50 \pm 0.18) \pm (1.31 \pm 0.10) pK_{\text{НВ}}; \quad s \ 0.17, \quad r \ 0.984. \quad (5)$$

Из нее следует, что органические основания различной природы (содержащие как атом азота, так и атом кислорода) действуют по механизму общесосновного катализа, который реализуется через образование водородной связи посредством неподеленной пары электронов органического основания и протона аммонийного атома азота по схеме:



Для этанола и трет.-бутилового спирта (табл. 2) значений  $pK_{\text{НВ}}$  нет, но величины  $k_m$  увеличиваются с увеличением общей основности растворителей (для этилового и трет.-бутилового спиртов соответственно 235 и 247 [10]).

Для выяснения каталитического действия спиртов, для которых в данной реакции возможен как общесосновный, так и бифункциональный катализ, согласно приведенным ниже схемам, мы использовали в качестве растворителей метанол, этанол, 1-бутанол и трет.-бутиловый спирт.



Измеренные в этих растворителях константы скорости второго порядка не зависят от концентрации бутиламина (табл. 3). Это можно объяснить, если в уравнении (2) допустить, что  $(k_2 + k_3 [B]) \gg k_{-1}$ , тогда из него следует уравнение (6):

$$v = k [AgX] [B]. \quad (6)$$

Таблица 3

Зависимость  $k_n$  от концентрации амина (с) в реакции 2,4-бис(трифторметилсульфонил)бензолсульфонанилида с бутиламином в трет.-бутиловом спирте, 50° С

$c \cdot 10^4$ , моль/л	$k_n$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
30	0.442 ± 0.007
60	0.415 ± 0.009
120	0.442 ± 0.009

Отсюда следует, что стадией, определяющей скорость реакции, является образование промежуточного продукта. Ответственная за создание такой ситуации высокая концентрация основания В была достигнута с помощью растворителя.

Анализируя данные табл. 4, мы видим, что с уменьшением диэлектрических проницаемостей от метанола к трет.-бутиловому спирту константы скорости в том же направлении увеличиваются, следовательно, возрастание констант нельзя объяснить увеличением полярности спиртов. Константы увеличиваются с увеличением числа метильных групп и разветвленностью углеводородного радикала, т. е. в направлении возрастания общей основности [11] спиртов, с увеличением же

Таблица 4

Величины  $k_n$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) для реакции 2,4-бис(трифторметилсульфонил)бензолсульфонанилида с бутиламином (50° С), общей основности (В), электрофильности (Е) и диэлектрических проницаемостей (ε) спиртов

Растворитель	$k_n$	В	Е	ε
Метанол	0.195 ± 0.013	218	14.9	32.6
1-Бутанол	0.304 ± 0.011	231	10.3	24.6
Этанол	0.349 ± 0.007	235	11.6	17.6
Трет.-бутиловый спирт	0.442 ± 0.007	247	5.2	10.9

электрофильности [10] они падают. Из этого ясно, что основной вклад в увеличение констант скорости реакций вносит нуклеофильное содействие спиртов протеканию реакций в ходе общесовместного катализа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Скорость реакций измерена спектрофотометрическим методом (спектрофотометр «СФ-16») с термостатированным кюветодержателем. За ходом реакции следили по нарастанию оптической плотности образующегося N-бутил-2,4-бис(трифторметилсульфонил)анилина в области 340 нм. Наблюдаемые константы скорости рассчитаны по формуле:

$$k_n = \frac{2.303}{t} \lg \frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D},$$

где  $k_n$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) — константа скорости второго порядка,  $D_0$ ,  $D_\infty$ ,  $D$  — соответственно начальная, конечная и в данный момент оптическая плотность реакционной смеси,  $t$  — время, с. Все расчеты, связанные с линейными зависимостями, производились методом наименьших квадратов.

### Литература

- [1] С. Г. Шейко, Р. В. Визгерт, В. Н. Бойко, Л. З. Гандельман, Л. М. Ягупольский, ЖОрХ, 14, 2397 (1978).
- [2] J. Bunnett, I. Randell, J. Am. Chem. Soc., 80, 6020 (1958).



- [3] J. Bunnett, R. Garst, J. Am. Chem. Soc., 87, 3879 (1965).  
 [4] A. Kirby, W. Jenks, J. Am. Chem. Soc., 87, 3217 (1965).  
 [5] C. Bernasconi, H. Zollinger, Tetrahedron Lett., 1965, 1083.  
 [6] Г. Д. Туцкий, А. Е. Шумейко, Л. М. Литевиненко, ДАН СССР, 234, 868 (1977).  
 [7] D. Brewis, N. Chapman, J. Paine, J. Shorter, D. Wright, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, 1787.  
 [8] Л. А. Суцкова, С. М. Шейн, Реакц. способн. орг. соед., 6, 586 (1969).  
 [9] R. Taft, D. Gurka, J. Am. Chem. Soc., 91, 4801 (1969).  
 [10] И. А. Коппель, А. И. Паю, Реакц. способн. орг. соед., 11, 139 (1974).  
 [11] И. А. Коппель, А. И. Паю, Реакц. способн. орг. соед., 11, 121 (1974).

Поступило 5 I 1979

Журнал органической химии  
 том XVII, вып. 3 (1981)

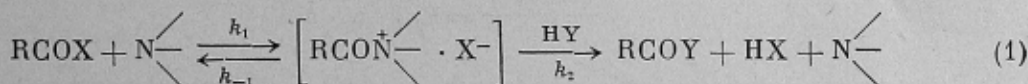
УДК 547.269+547.431

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ

Р. В. Визгерт, Н. Н. Максименко, Е. П. Панов

Методом потенциометрического титрования изучено сульфонилирование *n*-хлорфенола *n*-бромбензолсульфохлоридом в присутствии пиридиновых оснований в нитробензоле. Найдена линейная зависимость между логарифмами каталитических констант и основностью катализаторов,  $\beta=1.04$ , и чувствительностью реакции к влиянию заместителей в пиридине  $\rho=-6.5$ . Влияние уходящей группы (отношение  $k_{\text{Br}}^{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}^{\text{Cl}}$ ) высокое и равно 33.5. На основании полученных данных и ранее проведенных исследований высказано представление о нуклеофильном механизме катализа пиридиновыми основаниями в реакции сульфонилирования фенолов.

Как известно, третичные амины в реакциях ацилирования могут выполнять функции как общесосновных, так и нуклеофильных катализаторов [1]. Применение пиридиновых оснований в качестве катализаторов ацильного переноса [2] в реакциях амидо- и эфиروобразования [3-6], в которых ацилирующим агентом являются преимущественно галогеноангидриды карбоновых кислот, достаточно широко представлено в литературе. Механизм таких реакций трактуется по типу нуклеофильного катализа — первой стадией процесса является равновесное взаимодействие ацилирующего агента RCOX с катализатором с образованием промежуточного соединения, которое затем в медленной стадии реагирует с нуклеофилом HY, образуя продукты ацилирования:



Ранее [7] нами была изучена кинетика сульфонилирования фенола замещенными бензолсульфохлоридами в присутствии триэтиламина в бензоле. На основании исследования влияния природы и положения заместителей в бензолсульфохлориде и в феноле, влияния природы уходящей группы, кинетического изотопного эффекта высказаны представления о наличии общего основного катализа. Вместе с тем при конкурирующем сульфонилировании смеси фенола и метанола (бензол, метод ГЖХ) [8] нами было установлено, что в присутствии триэтиламина сульфонилируется преимущественно фенол, а в присутствии пиридина — метанол. Последнее не укладывается в представление об основном механизме катализа.

Настоящая работа посвящена исследованию каталитического влияния пиридиновых оснований в реакции сульфонилирования *n*-хлорфенола