

- [10] Рахимов А. И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979. С. 193—201.
 [11] Mair R. D., Graupner A. J. // Anal. Chem. 1964. Vol. 36. P. 194.
 [12] Ольдекоп Ю. А., Мойсейчук К. Л., Ювченко А. П. // Весті АН БССР. Сер. хім. н. 1976. № 2. С. 105—108.
 [13] Mojsejchuk K. L., Beresnevich L. B., Yuvchenko A. P., Dikusar E. A. // Programme and Abstracts of Papers. VI International Conference IUPAC on Organic Synthesis. Moscow, 1986. P. 198.
 [14] Ювченко А. П., Мойсейчук К. Л., Дикусар Е. А., Жуковская Н. А., Ольдекоп Ю. А. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 9. С. 2025—2030.
 [15] Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 240.
 [16] Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. М.: Изд. МГУ, 1961. С. 60.

Институт физико-органической химии
 Академии наук Белорусской ССР
 Минск

Поступило 20 X 1987

УДК 547.583.44:542.971.2

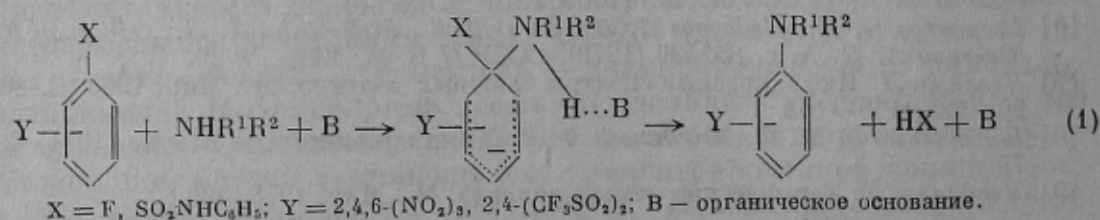
Журнал органической химии,
 том 25, вып. 6 (1989)

ОБЩИЙ ОСНОВНЫЙ КАТАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ РЕАКЦИЙ АКТИВИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА С ПИПЕРИДИНОМ

Р. В. Визгерт, С. Г. Шейко, Т. П. Кулишова, Л. Е. Сухаревская

Спектрофотометрическим методом исследована кинетика реакций активированных производных бензола общей формулы 2,4-(NO₂)₂C₆H₃X (X=F, Cl, Br, I, OSO₂C₆H₅) с пиперидином, катализируемых кислород- и азотсодержащими основаниями в различных растворителях (бензол, ацетонитрил). Каталитические константы скорости изучаемых реакций линейно зависят от величины $pK_{\text{НВ}}$ оснований-катализаторов и от параметров τ_{Ag} уходящих групп. Предложен и обсужден общий основной механизм катализа с лимитирующей стадией образования σ -комплекса.

Известно, что катализаторами реакций органических соединений с первичными и вторичными аминами могут быть органические основания. Согласно современным представлениям, сущность основного катализа заключается в активации реагирующего соединения (исходного или промежуточного) путем полного или частичного переноса протона от него на катализатор (в водных или гидроксилсодержащих растворителях и протонертных соответственно). Для основно-каталитических процессов нуклеофильного ароматического замещения можно предположить два основных механизма: согласованный и механизм с образованием промежуточного продукта. В работах [1-3] предполагалось, а авторы [4, 5] экспериментально подтвердили, что для отдельных активированных производных бензола механизм катализа такими основаниями в апротонных средах носит общий основной характер, т. е. катализатор осуществляет содействие отрыву протона амино- или иминогруппы промежуточного σ -комплекса посредством образования водородной связи.



С целью выяснения механизма действия оснований в настоящей работе изучена кинетика реакций активированных производных бензола общей формулы $2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{X}$ [$\text{X}=\text{F}(\text{I}), \text{Cl}(\text{II}), \text{Br}(\text{III}), \text{I}(\text{IV}), \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{V})$] с пиперидином в присутствии следующих азот- и кислородсодержащих соединений — триэтиламин, пиридин, 2,4-диметилпиридин, ДМСО, диметилформамид, диоксан, ацетон, этилацетат, диэтилацетамид.

Величины наблюдаемых констант скорости $k_{\text{н}}$ [л/(моль·с)] для реакций соединений (I—V) с пиперидином в бензоле в присутствии органических оснований представлены в табл. 1. Из нее следует, что при неизменной концентрации пиперидина в пределах частных реакционных серий константы $k_{\text{н}}$ линейно зависят от концентрации основания по уравнению:

$$k_{\text{н}} = k_0 + k_m \cdot m, \quad (2)$$

где k_0 [л/(моль·с)] и k_m [л²/(моль²·с)] — константы скорости некатализируемого и катализируемого органическим основанием потоков, m — концентрация основания [моль/л].

Для выяснения механизма каталитического действия различных органических оснований целесообразно было установить количественную зависимость между каталитической активностью катализаторов и какими-либо параметрами, характеризующими их свойства.

Попытки обнаружить зависимость между константами k_m (табл. 2) для каждого соединения (I—V) и основностью катализаторов pK_a оказались безуспешными. Но в то же время эти константы изменяются симбатно способности оснований к образованию водородной связи, оцениваемой величиной $pK_{\text{НВ}}$. Эта зависимость имеет вид:

$$\lg k_m = \lg k_m^0 + a pK_{\text{НВ}}, \quad (3)$$

где k_m^0 — константа скорости реакции в присутствии стандартного основания с $pK_{\text{НВ}}=0$; a — чувствительность к образованию водородной связи в каталитическом процессе; $pK_{\text{НВ}}$ — логарифм константы равновесия процесса Н-ассоциации между 4-фторфенолом и данным протоноакцептором в CCl_4 .

Это уравнение, впервые предложенное в работе [7], можно рассматривать как каталитическое соотношение Бренстеда, модифицированное для случая апротонных сред, когда активирующее действие основания заключается лишь в частичном оттягивании протона от промежуточного σ -комплекса посредством образования водородной связи.

Анализируя статистические параметры уравнения (3), полученные для субстратов (I—V) (табл. 3), следует отметить, что коэффициент a (1.14—1.33) практически не зависит от уходящей группы и показывает, что степень переноса протона от амина к катализатору близка к таковой в Н-комплексах катализатор—4-фторфенол в CCl_4 и по оценке Тафта [8] составляет 10—20%. Существование таких корреляционных зависимостей дает основание считать механизм действия этих катализаторов общим основным и единым для всех исследуемых нами реакций.

Дополнительным аргументом, свидетельствующим о единстве механизма катализа в исследуемой реакционной серии, является наличие линейной зависимости между логарифмами каталитических констант некоторых оснований [например, пиридином (k_{mn}), ДМСО (k_m , ДМСО)] и параметрами τ_{Ag} уходящих групп [9]:

$$\lg k_{\text{mn}} = (-1.16 \pm 0.12) + (0.96 \pm 0.08) \tau_{\text{Ag}}; \quad s \ 0.237, \quad r \ 0.989. \quad (4)$$

$$\lg k_m, \text{ ДМСО} = (-0.44 \pm 0.01) + (0.93 \pm 0.06) \tau_{\text{Ag}}; \quad s \ 0.169, \quad r \ 0.994. \quad (5)$$

Близкие значения коэффициентов чувствительности к параметру τ_{Ag} в уравнениях (4) и (5), указывают на однотипный механизм катализа изучаемых реакций, в которых лимитирующей стадией является образование σ -комплекса с последующим взаимодействием его с основанием—

Таблица 1

Наблюдаемые константы скорости реакций соединений (I—V) с пиперидином, катализируемых основаниями в бензоле; 25° С

Основание	I		II		III		IV		V	
	$m \cdot 10^3$, моль/л	k_1	m , моль/л	$k_2 \cdot 10$	m , моль/л	$k_3 \cdot 10$	m , моль/л	$k_4 \cdot 10^2$	m , моль/л	k_5
Пиридин	5.00	1.68 ± 0.03	0.34	1.10 ± 0.03	0.34	1.21 ± 0.02	0.34	3.38 ± 0.10	0.08	2.24 ± 0.04
	10.0	1.83 ± 0.03	0.67	1.37 ± 0.03	0.56	1.33 ± 0.02	0.67	3.85 ± 0.08	0.16	2.48 ± 0.08
	11.3	1.85 ± 0.02	1.03	1.55 ± 0.05	0.84	1.51 ± 0.01	1.03	4.43 ± 0.01	0.24	2.77 ± 0.08
	13.3	1.90 ± 0.03	1.34	1.76 ± 0.03	1.25	1.99 ± 0.02	1.34	4.56 ± 0.01	0.32	3.02 ± 0.01
2,4-Диметилпиперидин			1.67	2.09 ± 0.04	1.67	2.09 ± 0.05	1.67	4.92 ± 0.01	0.40	3.27 ± 0.08
			0.10	1.03 ± 0.02	0.10	1.18 ± 0.01	0.10	3.18 ± 0.06		
			0.20	1.21 ± 0.02	0.20	1.29 ± 0.03	0.20	3.38 ± 0.10		
			0.30	1.40 ± 0.02	0.30	1.45 ± 0.02	0.30	3.60 ± 0.08		
Диметилформамид			0.50	1.57 ± 0.04	0.40	1.57 ± 0.05	0.40	3.78 ± 0.12		
			0.50	1.29 ± 0.03	0.50	1.69 ± 0.03	0.50	4.26 ± 0.12		
			1.00	1.73 ± 0.03	0.64	1.41 ± 0.02	0.50	4.20 ± 0.08		
			1.50	2.32 ± 0.07	0.96	1.80 ± 0.05	1.00	4.96 ± 0.10		
Диэтилацетамид			2.00	2.71 ± 0.05	1.28	2.14 ± 0.03	1.50	5.67 ± 0.16		
			2.50	3.05 ± 0.05	1.60	2.48 ± 0.07	2.00	6.68 ± 0.14		
			0.11	1.32 ± 0.04	0.24	2.83 ± 0.08	2.50	7.74 ± 0.12		
			0.23	1.78 ± 0.05	0.48	1.73 ± 0.04	0.17	4.14 ± 0.12		
Диметилсульфоксид			0.34	2.23 ± 0.04	0.55	2.14 ± 0.05	0.34	5.46 ± 0.14		
			0.45	2.65 ± 0.05	0.63	2.50 ± 0.06	0.50	6.58 ± 0.20		
			0.56	3.16 ± 0.05	0.84	3.09 ± 0.06	0.67	7.76 ± 0.20		
			0.10	1.25 ± 0.03	0.05	3.56 ± 0.02	0.84	8.82 ± 0.16	0.013	2.20 ± 0.04
Ацетон	4.25	1.64 ± 0.04	0.20	1.60 ± 0.05	0.10	1.35 ± 0.02	0.15	4.28 ± 0.10	0.025	2.35 ± 0.04
	1.75	1.71 ± 0.03	0.30	1.96 ± 0.04	0.15	1.60 ± 0.04	0.31	5.40 ± 0.14	0.038	2.52 ± 0.05
	2.25	1.76 ± 0.03	0.40	2.30 ± 0.05	0.20	1.87 ± 0.04	0.47	6.58 ± 0.14	0.058	2.67 ± 0.05
Этилацетат	150	1.69 ± 0.04	0.50	2.60 ± 0.02	0.40	2.05 ± 0.04	0.63	7.90 ± 0.22	0.063	2.84 ± 0.05
	175	1.76 ± 0.02							0.47	2.20 ± 0.04
	200	1.83 ± 0.04							0.95	2.60 ± 0.04
								1.90	3.08 ± 0.05	
								2.37	3.30 ± 0.08	
								0.40	2.21 ± 0.04	
								0.80	2.38 ± 0.06	

Таблица 1 (продолжение)

Основание	I		II		III		IV		V
	$m \cdot 10^3$, МОЛЬ/Л	k_p	m , МОЛЬ/Л	$k_p \cdot 10$	m , МОЛЬ/Л	$k_p \cdot 10$	m , МОЛЬ/Л	$k_p \cdot 10^2$	
Этилацетат	94.0	1.75 ± 0.03		—		—	1.20	—	2.50 ± 0.06
	125	1.83 ± 0.02		—		—	1.60	—	2.67 ± 0.07
Диоксан	100	1.60 ± 0.03		—		—	2.00	—	2.89 ± 0.08
	200	1.67 ± 0.03		—		—	1.07	—	2.30 ± 0.05
	300	1.73 ± 0.03		—		—	1.61	—	2.42 ± 0.05
Триэтиламин	2.50	1.61 ± 0.04		—		—	2.14	—	2.53 ± 0.03
	5.00	1.67 ± 0.04		—		—		—	—
	7.50	1.72 ± 0.02		—		—		—	—
10.0	1.76 ± 0.03		—		—		—	—	

Таблица 2

Значения констант k_m для реакций соединений (I—V) с пиперидином, катализируемых органическими основаниями в бензоле; 25 °С

Основания	I	II	III	IV	V	pK_a	pK_{HB}
	k_m	$k_m \cdot 10^2$	$k_m \cdot 10^2$	$k_m \cdot 10^2$	k_m		
Триэтиламин	20.00 ± 1.26	—	—	—	—	10.75	1.91
Пиридин	26.85 ± 1.59	7.04 ± 0.28	6.64 ± 0.24	1.12 ± 0.04	3.23 ± 0.03	5.25	1.88
2,4-Диметилпирридин	—	1374 ± 1.4	13.0 ± 0.3	2.32 ± 0.04	—	6.65	2.217
Диметилсульфоксид	127 ± 5	34.0 ± 0.7	38.9 ± 2.4	7.52 ± 0.36	12.7 ± 0.2	—	2.53
Диметилформамид	—	8.87 ± 0.18	1171 ± 0.16	1.76 ± 0.08	—	—	2.06
Диоксан	0.65 ± 0.06	—	—	—	0.23 ± 0.01	—	0.73
Ацетон	2.80 ± 0.06	—	—	—	0.57 ± 0.05	—	1.18
Этилацетат	2.31 ± 0.07	—	—	—	0.42 ± 0.02	—	1.08
Диэтилацетамид	—	41.0 ± 1.0	29.4 ± 0.2	6.84 ± 0.08	—	—	2.47

Примечание. ^a Значение взято для N,N-диметиллацетамида [6].

катализатором. Это следует из работы [10], авторы которой предлагают зависимость от параметров τ_{Ag} в качестве теста для распознавания процессов с лимитирующей стадией образования σ -комплекса.

Подтверждением общего основного механизма катализа этими основаниями являются результаты кинетических исследований в таком специфически сольватирующем растворителе, как ацетонитрил. Для концентрационных интервалов пиперидина $1.25 \cdot 10^{-4} - 2.50 \cdot 10^{-3}$, ДМСО $2.50 \cdot 10^{-3} - 1.13 \cdot 10^{-2}$, триэтиламина $5.60 \cdot 10^{-4} - 3.80 \cdot 10^{-2}$, пиридина $2.50 \times 10^{-3} - 2.00 \cdot 10^{-2}$, ацетона $2.50 \cdot 10^{-3} - 3.30 \cdot 10^{-2}$ моль/л наблюдаемые константы скорости реакций соединений (I) и (V) составили 85.5 ± 2.5 и 14.8 ± 0.8 л/(моль·с). Эти данные позволяют сделать вывод об отсут-

Т а б л и ц а 3

Параметры корреляционного уравнения (3) для реакций соединений (I—V) с пиперидином, катализируемых основаниями в бензоле; 25 °С

№ соединения	$\lg k_m^0$	a	r	s
I	-1.05 ± 0.08	1.26 ± 0.05	0.997	0.08
II	-2.22 ± 0.03	1.23 ± 0.15	0.980	0.08
III	-2.33 ± 0.13	1.14 ± 0.05	0.996	0.03
IV	-4.48 ± 0.14	1.33 ± 0.06	0.992	0.05
V	-1.45 ± 0.05	1.17 ± 0.03	0.999	0.04

ствия влияния оснований на изучаемые реакции, так как ацетонитрил как специфически сольватирующий растворитель снимает все межмолекулярные каталитические маршруты, наблюдаемые в бензоле.

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что в протоинертных средах главным фактором, определяющим каталитическую активность органических оснований в реакциях нуклеофильного ароматического замещения, является их протоноакцепторная активность, оцениваемая величиной $pK_{HВ}$. Существование корреляций по уравнениям (3—5) служит доказательством единого для всей изучаемой реакционной серии общего основного механизма катализа органическими основаниями, осуществляемого через предварительное образование σ -комплекса, который взаимодействует далее с катализатором, подтверждая для исследуемых нами реакций схему (1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом исследуемых реакций осуществляли на спектрофотометре СФ-16 по накоплению третичного амина 2,4-динитро-1-пиперидиобензола в области 375 нм в бензоле и 381 нм в ацетонитриле.

Растворители (бензол и ацетонитрил) для кинетических измерений и органические основания были очищены по описанным методикам [11, 12]. Все использовавшиеся субстраты были синтезированы и очищены по методике [9].

Скорость реакции измеряли в условиях псевдопервого порядка относительно соединений (I—V), концентрация которых во всех опытах составила $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Константы скорости псевдопервого порядка рассчитаны по формуле:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{D_{\infty} - D_0}{D_{\infty} - D_t},$$

где D_0 , D_t , D_{∞} — оптическая плотность раствора в начальный момент времени, момент времени t и по завершении реакции.

Оптические плотности измерялись в кюветах толщиной 1 см. Наблюдаемые константы скорости второго порядка рассчитаны по формуле:

$$k_{\text{н.}} = \frac{k}{[C_5H_{10}NH]} \bullet$$

Все расчеты, связанные с линейными зависимостями, производились методом наименьших квадратов.

Список литературы

- [1] *Brewis D., Chapman L., Shorter Y., Wright D.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1974. P. 1787—1801.
- [2] *Bernasconi C., Zollinger H.* // Helv. chim. acta. 1966. Vol. 49. P. 2663—2670.
- [3] *Ross S., Petersen R.* // Tetrahedron Lett. 1968. N 45. P. 4699—4702.
- [4] *Тицкий Г. Д., Шумейко А. Е., Литвиненко Л. М.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 4. С. 868—871.
- [5] *Визгерт Р. В., Шейко С. Г.* // ЖОрХ. 1981. Т. 17. Вып. 3. С. 600—605.
- [6] *Литвиненко Л. М., Олейник Н. М.* Механизмы действия органических катализаторов. Киев: Наукова думка, 1984. 156 с.
- [7] *Олейник Н. М., Литвиненко Л. М., Садовский Ю. С., Иголкина Б. Г., Попкова А. А., Терехова С. Е.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. С. 390—393.
- [8] *Gurka D., Taft R. W., Joris L., Schleyer P.* // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89. N 23. P. 5957—5958.
- [9] *Визгерт Р. В., Оздоровская И. М.* // Реакц. способн. орг. соед. 1966. Т. 3. Вып. 2(8). С. 35—54.
- [10] *Литвиненко Л. М., Тицкий Г. Д., Шумейко А. Е.* // Структура и реакционная способность органических соединений. Сб. науч. тр. Киев: Наукова думка, 1981. С. 3—42.
- [11] *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
- [12] *Кейл Б.* Лабораторная техника органической химии. М.: Мир, 1966. С. 571.

Донецкий политехнический институт

Поступило 16 VI 1987

УДК 547.484+547.235

Журнал органической химии,
том 25, вып. 6 (1989)

ХИМИЯ ОКСАЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛКЕТОНОВ

XLVI.* ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 3-МЕТИЛ- И 3-БРОМ-4-АРИЛ-2,4-ДИОКСОБУТАНОВЫХ КИСЛОТ С ДИФЕНИЛДИАЗОМЕТАНОМ

Е. В. Бригаднова, Ю. С. Андрейчиков

В реакции метиловых эфиров 3-метил- и 3-бром-4-арил-2,4-диоксобутановых кислот с дифенилдиазометаном образуются метиловые эфиры 3-метил- и 3-бром-4-арил-2-дифенилметокси-4-оксо-2-бутеновых кислот. При термоллизе последних образующийся первоначально продукт [1,3]-сигматропной перегруппировки дифенилметильной группы подвергается дальнейшим превращениям.

Ранее было показано, что эфиры 4-арил-2,4-диоксобутановых кислот, существующие полностью в α -енольной форме, реагируют с диазоалканами с образованием продуктов С-алкилирования по центральному атому углерода β -дикарбонильной системы [2]. Наряду с последними в некоторых случаях были выделены продукты α - или γ -О-алкилирования и диполярного [3+2]-циклоприсоединения [2, 3].

В целях исследования взаимодействия с диазоалканами неенолизованных эфиров 2,4-диоксобутановых кислот в реакцию с дифенилдиазометаном были введены метиловые эфиры 3-метил- и 3-бром-4-арил-2,4-

* Сообщение XLV см. [1].