

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКТИВИРОВАННЫХ СУЛЬФОНАНИЛИДОВ С АМИНАМИ

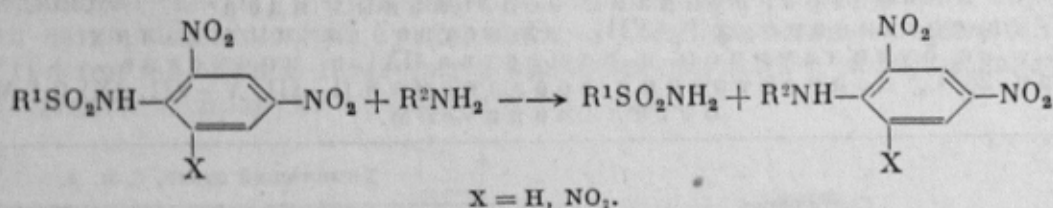
С. Г. Шейко, А. Ю. Червинский,
Н. П. Безвержий, Р. В. Визгерт

Методами электронной и ПМР спектроскопии изучено взаимодействие сульфонилидов $\text{RSO}_2\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}$ и $\text{RSO}_2\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_{3-2,4,6}$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) с бутиламином в диоксане. В случае сульфонилидов, активированных двумя нитрогруппами, реакция останавливается на стадии образования четвертичных солей бутиламина $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+ [\text{RSO}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]^-$. Из сульфонилидов с тремя нитрогруппами в аминной части молекулы вначале получают соли $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+ [\text{RSO}_2\text{NC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_{3-2,4,6}]^-$, которые далее арилируют бутиламином с образованием N-бутил-2,4,6-тринитроанилина. Спектрофотометрическим методом измерена кинетика последнего превращения.

Арилирующие свойства активированных арилсульфонатов исследованы в работах [1-4]. Установлено, что непременным условием разрыва арилкислородной связи ($\text{C}_{\text{ар.}}-\text{O}$) является наличие в фенольной части молекулы нитрогрупп в положениях орто-, орто-, орто- или орто-, пара- по отношению к атому углерода, соединенному с эфирным кислородом. Наличие в кислотной части молекулы двух нитрогрупп в положениях орто-, пара- приводит к переносу реакционного центра с атома серы сульфогруппы на углеродный атом бензольного кольца и разрыву связи $\text{C}_{\text{ар.}}-\text{S}$. Арилирующие свойства были обнаружены не только у активированных арилсульфонатов, но и у *o*-, *p*-динитробензолсульфохлаорида и даже у соответствующего сульфонилида [3, 4].

Целью настоящей работы являлось исследование взаимодействия с бутиламином и анилином сульфонилидов, активированных в аминной части как двумя нитрогруппами — соединения $\text{RSO}_2\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}$ [$\text{R}=\text{CH}_3$ (I), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (II), C_6H_5 (III)], $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}$ (IV), так и тремя нитрогруппами — соединения $\text{RSO}_2\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_{3-2,4,6}$ [$\text{R}=\text{CH}_3$ (V), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (VI), $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (VII)] в диоксане. Сульфонилиды (I—VII) получали согласно методике [5]. Исследования проводились методами электронной и ПМР спектроскопии.

Можно предположить, что введение двух или трех нитрогрупп в аминную часть молекул сульфонилидов приведет к разрыву связи $\text{C}_{\text{ар.}}-\text{N}$ в исследуемых соединениях и проявлению ими арилирующих свойств по отношению к аминам по схеме:



Спектрофотометрические исследования показали, что более нуклеофильный, но менее основной анилин в отличие от бутиламина не арируется соединениями (I—VII). Бутиламин с соединениями (I—III) благодаря большой подвижности протона иминогруппы из-за наличия в аминной части молекулы двух сильных электроноакцепторных групп образует четвертичные соли $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+ [\text{RSO}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}]^-$, которым в электронных спектрах отвечает полоса поглощения с максимумом ~ 365 нм [например, для соли, полученной из соединения (I), см. рис. 1, 3]. Такая же полоса имеется в спектре калиевой соли 2',4'-динитробензилсульфонанилида и отсутствует в спектре реакционной смеси 2',4'-динитро-N-(фенил)бензенсульфонанилида и бутиламина.

Длительное нагревание реакционных смесей веществ (I—III) с бутиламином не приводит к появлению полосы поглощения с максимумом ~ 345 нм,

отвечающей продукту арилирования (например, рис. 1, 4). Продукт арилирования бутиламина веществами (I—III) также не был выделен препаративно.

Данные спектров ПМР веществ (I—III) и реакционных смесей этих веществ с бутиламином подтверждают образование четвертичных солей (табл. 1). Сигналы всех ароматических протонов четвертичной соли соединения (I) смещены в сильное поле: в положении 3 активированного

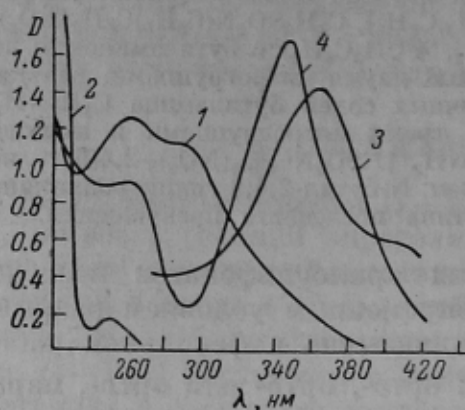


Рис. 1. Электронные спектры в диоксане.

1 — 2,4-динитрометансульфонанилид (I) ($c 10^{-4}$ М.), 2 — бутиламин ($c 5 \cdot 10^{-4}$ М.), 3 — реакционная смесь вещества (II) и бутиламина в молярном соотношении 1 : 5, 4 — ожидаемый продукт арилирования — N-бутил-2,4-динитроанилин ($c 10^{-4}$ М.).

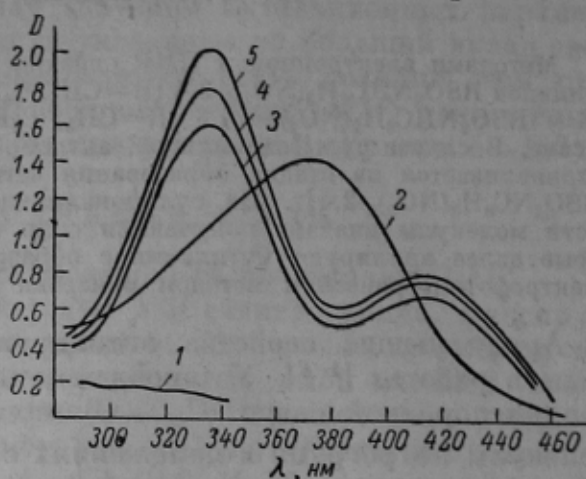


Рис. 2. Электронные спектры в диоксане.

1 — 2',4',6'-тринитро-4-толуенсульфонанилид (VII) ($c 10^{-4}$ М.), 2 — реакционная смесь соединения (VII) и бутиламина в молярном соотношении 1 : 5 сразу после сливания растворов, 3, 4 — реакционная смесь через 2 и 3 ч при 80° С, 5 — ожидаемый продукт реакции арилирования — N-бутил-2,4,6-тринитроанилин.

бензольного кольца на 0.55 м. д., в положении 5 — на 0.36 м. д., в положении 6 — на 0.32 м. д.; для соли соединения (II) эти сдвиги соответственно равны 0.49 м. д., 0.19 м. д., сигнал протона в положении 6 смещен в слабое поле на 0.12 м. д. Для соли соединения (III) смещение сигнала протона в положении 3 — 0.48 м. д., сдвиг сигналов H^5 и H^6 не определен, так как они попадают в область мультиплетного сигнала протонов бензолсульфокислоты. Смещение сигналов протонов в сильное поле вызвано возрастанием электронной плотности на активированном бензольном кольце в результате образования аниона $[RSO_2NC_6H_3(NO_2)_2-2,4]^-$.

Таблица 1

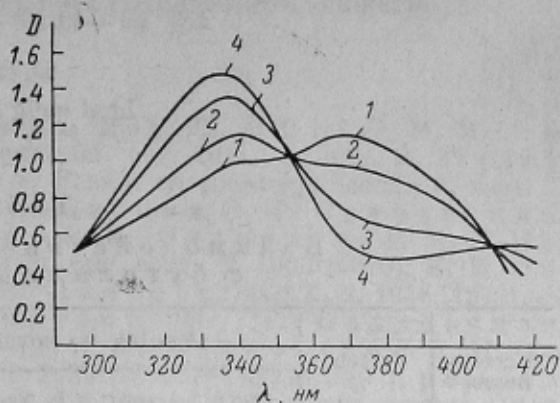
Химические сдвиги протонов активированных нитрогруппами бензольных ядер в соединениях (I—VII), их четвертичных солях с бутиламинои вещества (IX) в диоксане при 25° С, концентрация соединений (I—III, V—VII, IX) 0.1 М., бутиламина — 1 М.

Соединение	Химический сдвиг, δ , м. д.		
	H^3	H^5	H^6
$CH_3SO_2NHC_6H_3(NO_2)_2-2,4$ (I)	9.01	8.48	8.01
$C_4H_9NH_3^+[CH_3SO_2NC_6H_3(NO_2)_2-2,4]^-$	8.46	8.12	7.69
$C_6H_5CH_2SO_2NHC_6H_3(NO_2)_2-2,4$ (II)	8.92	8.23	7.64
$C_4H_9NH_3^+[C_6H_5CH_2SO_2NC_6H_3(NO_2)_2-2,4]^-$	8.43	8.04	7.76
$C_6H_5SO_2NHC_6H_3(NO_2)_2-2,4$ (III)	8.90	8.38	
$C_4H_9NH_3^+[C_6H_5SO_2NC_6H_3(NO_2)_2-2,4]^-$	8.42		
$CH_3SO_2NHC_6H_2(NO_2)_3-2,4,6$ (V)		9.06	
$C_4H_9NH_3^+[CH_3SO_2NC_6H_2(NO_2)_3-2,4,6]^-$		8.60	
$C_6H_5CH_2SO_2NHC_6H_2(NO_2)_3-2,4,6$ (VI)		9.04	
$C_4H_9NH_3^+[C_6H_5CH_2SO_2NC_6H_2(NO_2)_3-2,4,6]^-$		8.59	
4- $CH_3C_6H_4SO_2NHC_6H_2(NO_2)_3-2,4,6$ (VII)		8.96	
$C_4H_9NH_3^+[4-CH_3C_6H_4SO_2NC_6H_2(NO_2)_3-2,4,6]^-$		8.60	
$C_4H_9NHC_6H_2(NO_2)_3-2,4,6$ (IX)		9.00	

Более активными в реакциях с бутиламином оказались соединения (V—VII). Введение третьей нитрогруппы существенно изменяет картину спектра реакционной смеси, например в случае соединения (VII). Сразу же после сливания его раствора с раствором бутиламина в спектре появляется поглощение с максимумом ~ 370 нм, интенсивность которого при нагревании уменьшается и заменяется поглощением с двумя максимумами: ~ 335 и ~ 415 нм, интенсивность которого нарастает во времени (рис. 2). Этот спектр идентичен спектру ожидаемого продукта реакции арилирования — N-бутил-2,4,6-тринитроанилина. Появление поглощения с максимумом ~ 370 нм, очевидно, обусловлено образованием четвертичной соли типа $C_4H_9NH_3^+ [RSO_2NC_6H_2(NO_2)_3-2,4,6]^-$. Данные спектров ПМР соединений (V—VII) и их реакционных смесей с бутиламином также го-

Рис. 3. Электронные спектры реакционной смеси соединения (VII) и бутиламина в диоксане.

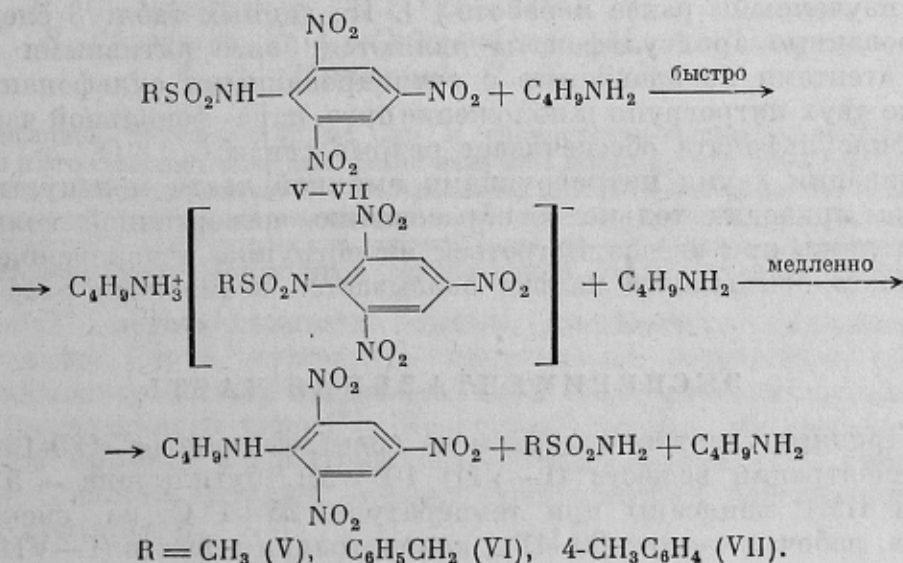
1 — через 10 мин после сливания растворов, 2 — через 50 мин, 3 — через 150 мин, 4 — через 460 мин.



ворят в пользу образования указанных солей (табл. 1). Синглет протонов в положениях 3, 5 активированного бензольного кольца соединения (VII) смещен в сильное поле на 0.36 м. д. Все сигналы АВ-квартета бензольного кольца в кислотной части молекулы незначительно смещены в сильное поле, при этом величина спин-спинового взаимодействия остается неизменной, а расстояние между центрами дублетов увеличивается. Для соединений (V, VI) смещение синглета протонов активированного бензольного кольца соответственно равно 0.46 м. д., 0.45 м. д. В спектрах реакционной смеси вещества (VII) и бутиламина (рис. 3), снятых во времени, были обнаружены изобестические точки, что свидетельствует об образовании N-бутил-2,4,6-тринитроанилина из соответствующей четвертичной соли (см. [6]).

Подобно данным электронных спектров, в спектрах ПМР реакционных смесей соединений (V—VII) и бутиламина через некоторое время после начала реакции появляются сигналы продукта арилирования — N-бутил-2,4,6-тринитроанилина (табл. 1).

Полученные нами результаты позволяют сделать вывод, что реакция соединений (I—III) с бутиламином останавливается на стадии образования четвертичных солей бутиламина, а взаимодействие соединений (V—VII) с тем же амином приводит к аналогичным солям, которые далее превращаются в продукт арилирования амина.



Нами спектрофотометрическим методом был определен выход вещества (IX) и константы скоростей превращения в него соответствующих четвертичных солей. По сопоставлению величины оптической плотности заранее приготовленного раствора соединения (IX) ($c 10^{-4}$ М.) при 335 нм и максимальной оптической плотности (на той же длине волны) образовавшегося в ходе реакции продукта установлено, что реакции с разрывом связи $C_{ар.}-N$ протекают количественно (табл. 2).

Энергию активации (табл. 2) рассчитывали по методу наименьших квадратов, энтропия активации и $\lg A$ вычислены по формулам [7]:

$$\Delta S^\ddagger = -49.19 + 4.575 \lg \frac{k}{T} + \frac{E_a}{T},$$

$$\lg A = \lg k + \frac{E_a}{4.575T}.$$

Таблица 2
Взаимодействие соединений (V—VII)
с бутиламином в диоксане

№ соединения	Выход, %	$k_2 \cdot 10^3, \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}$				$E_a,$ кДж \cdot моль $^{-1}$	$-\Delta S^\ddagger,$ э. е.	$\lg A$
		50° С	60° С	70° С	80° С			
VII	100	1.29	2.66	6.47	10.88	69.1	22.8	8.29
V	93	1.03	1.41	2.80	3.61	42.3	43.2	3.81
VI	98	0.82	1.23	1.90	2.59	37.3	47.6	2.88

Таблица 3
Взаимодействие веществ $R^1SO_2R^2$
с бутиламином в диоксане (50° С)

R^1	R^2	$k_2 \cdot 10^3,$ л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	$E_a,$ кДж \cdot моль $^{-1}$	$-\Delta S^\ddagger,$ э. е.	$\lg A$
2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	OC ₆ H ₅	28.67	33.5	42.8	3.87
C ₆ H ₅	OC ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -2,4	190.5	21.8	47.7	2.8
2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	NHC ₆ H ₅	13.75			
4-CH ₃ C ₆ H ₄	NHC ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ -2,4,6	1.29	69.2	22.8	8.29
CH ₃	NHC ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ -2,4,6	1.03	42.3	43.3	3.81
C ₆ H ₅ CH ₂	NHC ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ -2,4,6	0.82	36.9	47.6	2.88

В табл. 3 для сравнения приведены значения констант скоростей и активационных параметров реакций арилирования бутиламина соединениями, изученными ранее в работе [2]. Из данных табл. 3 следует, что активированные арилсульфонаты являются более активными арилирующими агентами по сравнению с активированными сульфонилидами. Введение двух нитрогрупп в положение орто, пара- фенольной части молекулы арилсульфоната обеспечивает разрыв связи $C_{ар.}-O$, в то время как активация двумя нитрогруппами аминной части молекулы сульфонилида приводит только к образованию четвертичной соли бутиламина и лишь при введении третьей нитрогруппы в положение 6 активированного бензольного кольца оказывается возможным разрыв связи $C_{ар.}-N$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры измерены на спектрофотометре «СФ-16»; исходные концентрации веществ (I—VII) 10^{-4} М., бутиламина — $5 \cdot 10^{-4}$ М. Спектры ПМР записаны при температуре $25 \pm 1^\circ \text{ С}$ на спектрометре «В-487С», рабочая частота 80 МГц; концентрация веществ (I—VII) 0.1 М.,

бутиламин брали в десятикратном избытке, внутренний стандарт — циклогексан.

Диоксан был очищен по методу [8].

С целью идентификации продуктов реакции по известным методикам были получены N-фенил-2,4,6-тринитроанилин (VIII) [9] и N-бутил-2,4,6-тринитроанилин (IX). Найдено %: N 19.81. $C_{10}H_{12}N_4O_6$. Вычислено %: N 19.71. Чистоту веществ контролировали по температурам плавления.

Скорость арилирования бутиламина соединениями (V—VII) исследовали спектрофотометрически в псевдомономолекулярных условиях при соотношении концентраций веществ (V—VII) и бутиламина 1:120 в интервале температур 50—80° С в термостатированной кювете.

Литература

- [1] Р. В. Визгерт, Я. П. Беркман, ЖОХ, 28, 2119 (1958); И. М. Оздровская, Р. В. Визгерт, Реакц. способн. орг. соед., 3, вып. 2, 35 (1966); Р. В. Визгерт, И. М. Оздровская, Реакц. способн. орг. соед., 3, вып. 2, 16, 146 (1966); Р. В. Визгерт, И. М. Оздровская, Е. Н. Оздровский, ЖОрХ, 4, 1812 (1968). — [2] Р. В. Визгерт, Е. И. Оздровский, И. В. Козак, И. М. Оздровская, Реакц. способн. орг. соед., 7, 1093 (1970); Е. Н. Оздровский, И. М. Оздровская, Р. В. Визгерт, ЖОрХ, 9, 1948 (1973). — [3] Е. Н. Оздровский, Р. В. Визгерт, И. М. Оздровская, Л. К. Гурьева, ЖОрХ, 8, 1466 (1972). — [4] И. М. Оздровская, Е. Н. Оздровский, Р. В. Визгерт, ЖОрХ, 11, 2099 (1975). — [5] М. М. Кремлев, В. А. Алексеенко, Н. Н. Безверхий, Вопр. хим. и хим. технол. Респ. межвед. темат. науч.-техн. сб. Изд. Харьковск. унив., вып. 21, 3 (1971); М. М. Кремлев, Н. П. Безверхий, С. И. Бурмистров, Вопр. хим. и хим. технол. Респ. межвед. темат. науч.-техн. сб. Изд. Харьковск. унив., вып. 31, 40 (1973). — [6] И. Я. Берштейн, Ю. Л. Каминский, Спектрофотометрический анализ в органической химии. Изд. «Химия», Л., 38 (1975). — [7] А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика. Изд. «Мир», 158 (1976). — [8] R. Hess, N. F. Frahm, Ber., 71, 2627 (1938). — [9] K. Okon, Bull. acad. polon. sci., Ser. sci. chim., 6, 319 (1958).

Поступило 29 VIII 1977

Донецкий
политехнический институт
Донецкий
институт физико-органической
химии и углехимии

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРОВ ПОЛИМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ АЗОМЕТИНОВ РЯДА 2-АЗАФЛУОРЕНА

Н. С. Простаков, В. Г. Плешаков, Д. А. Фесенко,
Г. В. Григорьев, Т. С. Сейтеметов, М. А. Галиуллин,
А. А. Обычный, П. К. Раджан

Конденсацией труднодоступных ди- и триметилзамещенных 2-азафлуоренонов с анилином и его С-метильными аналогами получена новая группа азометинов. Методом спектроскопии ПМР выявлено, что соотношение цис- и транс-форм последних изменяется с изменением порядка замещения в кетонных компонентах. На основе 1- и 8-метилсодержащих 2-азафлуоренонов впервые осуществлен стереонаправленный синтез N-(2-азафлуоренилиден-9)ариламинов вынужденной геометрической конфигурации.

При всей многочисленности данных, касающихся цис-транс-изомерии азометинов [1], в литературе практически отсутствуют сведения по направленному синтезу индивидуальных геометрических изомеров азометинов полиядерного типа [2]. Указанный пробел мы пытаемся восполнить на примере азафлуоренилиден-9-ариламинов [2-4], стереохимические особенности которых должны быть присущи родственным полиядерным азометинам.