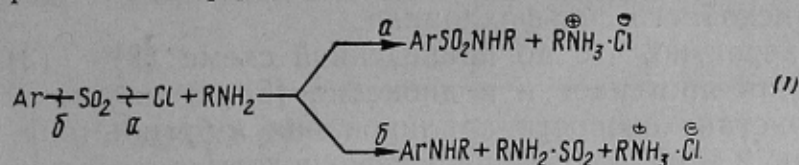


МЕХАНИЗМ АМИНОЛИЗА АКТИВИРОВАННЫХ АРИЛСУЛЬФОХЛОРИДОВ

(Представлено академиком АН УССР Л. М. Литвиненко)

Широко распространенное мнение о том, что взаимодействие арилсульфохлоридов с различными аминами ведет к образованию соответствующих арилсульфамидов [1, 2], основано преимущественно на исследовании продуктов реакции аминолита бензол- и *n*-толуолсульфохлоридов. В то же время детальное изучение продуктов этих процессов с участием такого активированного субстрата, как 2,4-динитробензолсульфохлорид, показало, что в зависимости от природы нуклеофила и полярности среды могут получаться как арилсульфамиды [3, 4, 5], так и ариламины [5]. На основании этого был сделан вывод, что активированные арилсульфохлориды могут выступать в качестве как ацилирующего, так и арилирующего агента, т. е. процесс может протекать по двум направлениям [6]:



Путь «а» (образование сульфамидов) реализуется при взаимодействии указанного арилсульфохлорида в различных растворителях (бензол, диоксан) с малоосновными (например, анилин [3, 5]) или стерически затрудненными (диэтиламин [2, 4, 5]) аминами. Путь «б» (образование ариламинов) — в реакциях с алифатическими стерически незатрудненными аминами (*n*-бутиламин, пиперидин [5]).

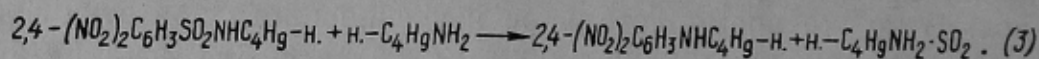
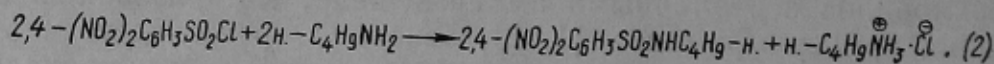
В то же время влияние структуры различных алифатических аминов (в том числе и *n*-бутиламина, пиперидина, диэтиламина) на скорость их взаимодействия с 2,4-динитробензолсульфохлоридом в бензоле, определенную по количеству образовавшегося в процессе реакции хлорид-иона [7], описывается корреляционным уравнением [8]. Это может быть существенным свидетельством в пользу того, что реакция с участием всех алкиламинов протекают с образованием арилсульфамидов, т. е. по пути «а».

С целью детального выяснения механизма взаимодействия активированных арилсульфохлоридов с алифатическими аминами нами проведены дополнительные исследования.

Прежде всего было рассмотрено изменение во времени УФ-спектров реакционной смеси 2,4-динитробензолсульфохлорида с *n*-бутиламином в бензоле. Дело в том, что измерение скорости указанной реакции путем определения концентрации выделяющихся хлорид-ионов [4, 7] не позволяет дать однозначный ответ, по какому пути «а» или «б» проходит процесс. Поглощение же N—(*n*-бутил)-2,4-динитроанилина в области 340—350 нм значительно отличается от поглощения других участков реакции [5] и тем самым дает возможность судить о скорости накопления этого продукта (путь «б»). Было установлено, что при комнатной температуре ($\sim 20^\circ$) и исходных концентрациях $7,26 \times 10^{-3}$ моль/л и 2,4-динитробензолсульфохлорида $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л реакция в бензоле протекает на 13,4 % за 21 ч, 16,9 за 43 ч и на 47,4 % за 720 ч. Константа скорости второго порядка (первого по каждому из реагентов), оцененная по этим данным, оказалась равной $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с. Она на два порядка ниже, чем константа скорости, определен-

ная для этой же реакционной системы при 25° по накоплению хлорид-ионов ($3,95 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с) [7]. Это различие в скорости проявляется в том, что, например, при указанных условиях за 12 мин последний метод дает 72 %-ный выход реакции [7], а спектрофотометрически соответствующий ариламин практически не обнаруживается.

Все это позволяет утверждать, что при взаимодействии 2,4-динитробензолсульфохлаорида с *n*-бутиламином вначале сравнительно быстро образуется сульфамид, который затем медленно арилирует алифатический амин [5]:



Сульфамид, являющийся в данном случае промежуточным продуктом, не удается выделить из реакционной смеси, поскольку при значительных концентрациях реагентов, применяемых в органическом синтезе, существенно ускоряются все процессы и в итоге образуется *N*-(*n*-бутил)-2,4-динитроанилин [5]. *N*-(*n*-Бутил)-2,4-динитробензолсульфамид трудно охарактеризовать и в растворе из-за близости его УФ-спектра со спектром исходного сульфохлорида.

Вполне вероятно, что по приведенной схеме (2) — (3) рассматриваемая реакция протекает и в диоксане [5]. В пользу этого говорит сравнение констант скорости арирования *n*-бутиламина различными производными 2,4-динитробензолсульфокислоты в указанном растворителе (табл. 1). Из приведенных данных следует, что сульфохлорид (№ 1) обладает наименьшей активностью, хотя атом хлора является наиболее электроотрицательным из всех рассматриваемых здесь переменных группировок. Это противоречит существующим представлениям о характере электронных влияний на скорость реакций, в соответствии с которыми в реакциях нуклеофильного замещения в апротонных растворителях соединение с более электроотрицательной уходящей группой должно быть более реакционноспособным. Указанное противоречие снимается, если считать, что в случае сульфохлорида (№ 1) измеряется скорость арирования *n*-бутиламина быстрообразующимся * *N*-(*n*-бутил)2,4-динитробензолсульфамидом. Из-за большей электроотрицательности фенила по сравнению с *n*-бутилом и этилом сульфанилид (№ 2) оказался в 1,2 раза более активен, чем указанный *N*-(*n*-бутил) сульфамид, а фениловый эфир (№ 4) — в 1,3 раза, чем этиловый эфир (№ 3).

Из всего изложенного следует, что введение двух нитрогрупп оказывается достаточным для того, чтобы соответствующие амиды и эфиры 2,4-динитробензолсульфокислоты выступали в качестве арилирующих агентов достаточно активных аминов. Однако этой активации бензольного ядра еще недостаточно, чтобы и соответствующий сульфохлорид реагировал по пути «б» в схеме (1).

* Константа скорости реакции (2) в диоксане может быть оценена величиной ~ 10 л/моль·с, если предположить, что влияние растворителя здесь сказывается так же, как и в реакции *n*-нитробензолсульфобромида с ароматическими аминами, для которых переход от бензола к диоксану ускоряет процесс более чем в 200 раз [10].

Таблица 1
Константы скорости реакции арирования
n-бутиламина производными 2,4-
динитробензолсульфокислоты в диоксане при 50 °С

Соединение	К · 10 ³ , л/моль · с
2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ SO ₂ Cl	11,47 [6]
2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ SO ₂ NHC ₆ H ₅	13,75 [9]
2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ SO ₂ OC ₂ H ₅	22,65 [6]
2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ SO ₂ OC ₆ H ₅	28,67 [6]

Интересно было установить, может ли вообще активация кольца в бензолсульфохлориде привести к тому, чтобы атака нуклеофила в нем осуществлялась сразу же по атому углерода без промежуточного амидообразования. С этой целью нами при помощи спектрофотометрической методики исследована реакция арилирования *n*-бутиламина 2,4-бис-(трифторметилсульфонил) бензолсульфохлоридом и соответствующим сульфанилидом в бензоле (табл. 2). Оказалось, что в данной реакции, протекающей по двум параллельным потокам (некаталитическому и катализируемому второй молекулой исходного амина), в некаталитическом процессе (k_2) сульфохлорид (№ 1) в 60 раз активнее сульфанилида (№ 2). Это резко отличается от соотношения скоростей для аналогичных производных динитробензолсульфокислоты (№№ 1 и 2 в табл. 1) и хорошо согласуется с обсужденным выше влиянием электроотрицательности атома хлора и анилинового фрагмента в уходящей группе и свидетельствует в пользу течения реакции по пути непосредственного арилирования амина (путь «б»).

Таблица 2

Константы скорости реакции арилирования *n*-бутиламина производными 2,4-бис-(трифторметилсульфонил)-бензолсульфокислоты в бензоле*

Соединение	$k_2 \cdot 10^2$ л/моль·с	k_3 л ² /моль ² ·с
2,4-(CF ₃ SO ₂) ₂ C ₆ H ₃ SO ₂ Cl (1)	13,9±0,3	6,99±0,27
2,4-(CF ₃ SO ₂) ₂ C ₆ H ₃ SO ₂ NHC ₆ H ₅ (2)	0,228±0,022	2,77±0,01

* Реакция с участием соединения № 1 исследовалась при 40 °С, а с соединением № 2 — при 50 °С.

Таким образом, показано, что активация сильными электроноакцепторными (трифторметилсульфонильными) группами бензолсульфохлорида может привести к перемещению места нуклеофильной атаки в нем с атома серы (сульфамидообразование) на атом углерода кольца (арилирование). Однако при недостаточной активации (введение двух нитрогрупп) процесс протекает через образование промежуточного сульфамида, который затем уже сравнительно медленно арилирует амин.

Summary

The analysis of the authors own data available in literature on the kinetics of the reaction between benzolsulphoacid derivatives ArSO₂ (I; Y-Cl, NHPh, OEt, OPh) and aliphatic amines in different solvents shows that interaction of 2,4-(NO₂)₂C₆H₃SO₂Cl with *n*-BuNH₂ (II) proceeds through the fast formation of sulphamide (Y-NHBu-*n* in I) which reacting slowly with the second molecule II gives a dinitroaniline derivative. Application of CF₃SO₂-groups as activating ones results in the fact that in (CF₃SO₂)₂C₆H₃SO₂Cl the carbon atom in the benzol ring is subjected to the attack of II and the aniline derivative is formed at once.

1. Сьютер Ч. Химия органических соединений серы. М.: Изд-во иностр. лит., 1951, ч. 2.
2. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974, 723 с.
3. Schreiber R. S., Shriner R. L. J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, N , p. 114—117.
4. Литвиненко Л. М., Попов А. Ф. Кинетика реакции диэтиламина с арилсульфохлоридами в бензоле.— Журн. общ. химии, 1963, 33, № 4, с. 1059—1069.
5. Влияние природы и концентрации нуклеофильного реагента на реакционную способность производных 2,4-динитробензолсульфокислоты / Оздоровский Е. Н., Визгерт Р. В., Оздоровская И. М., Гурьева Л. К.— Журн. орг. химии, 1972, 8, № 7, с. 1466—1469.

6. Влияние активации бензольных колец в арилсульфонатах на место разрыва связи в реакциях с нуклеофильными реагентами./Визгерт Р. В., Оздровский Е. Н., Козак И. В., Оздровская И. М.—Реакц. способн. орг. соед., 1970, 7, № 4, (26), с. 1093—1100.
7. Литвиненко Л. М., Попов А. Ф. Влияние структуры алкиламинов на их реакционную способность с арилсульфохлоридами.—Журн. общ. химии, 1968, 38, № 9, с. 1969—1978.
8. Богатков С. В., Попов А. Ф., Литвиненко Л. М. Использование стерических констант Тафта для характеристики нуклеофильности аминов.—Реакц. способн. орг. соед., 1969, 6, № 4, с. 1011—1020.
9. Wisghert R. W., Ozdrowska I. M. The basicity and nucleophilicity of the reagents in the reactions with the benzene sulphonic acid derivatives, containing the activated aromatic ring. V Symposium on organic sulphur chemistry. Lund, Sweden, June 5—9, 1972, abstract [A].
10. Литвиненко Л. М., Савёлова В. А. Скорость ацилирования ароматических аминов арилсульфогалогенидами в диоксане.—Журн. общ. химии, 1968, 38, № 4, с. 747—756.

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР
Донецкий политехнический институт

Поступило
29.II 1980 г.

УДК 541.183.5

Е. Г. СИВАЛОВ, Н. В. ГОРОХОВАТСКАЯ, И. Д. АТАМАНЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ Co^{2+} В СУЛЬФОСТИРОЛЬНЫХ КАТИОНИТАХ

(Представлено академиком АН УССР Ф. Д. Овчаренко)

Для изучения механизма взаимодействия адсорбированных молекул с активными центрами поверхности широко используются спектральные методы исследования, в частности, оптическая электронная спектроскопия. Последнюю можно успешно применять для исследования состояния обменных катионов с незавершенной $3d$ -оболочкой в фазе ионообменных смол.

В этой работе приведены результаты исследования состояния ионов Co^{2+} в фазе гелевых и макропористых сильнокислотных сульфокатионитов КУ-2. Гелевые катиониты КУ-2-4 и КУ-2-20 содержали соответственно 4 и 20 % дивинилбензола (ДВБ), макропористые — КУ-23 (20/50) и КУ-23 (15/100) — 20 и 15 % и были получены в присутствии n -гептана (50 и 100 % от веса стирола соответственно). Методика подготовки исследуемых образцов описана в работе [1].

Спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре СФ-10. В качестве образца сравнения использовали Mg-форму соответствующего катионита. Полученные результаты представлены на рис. 1—3.*

Спектры исследуемых образцов, насыщенных водой, характеризуются наличием двух максимумов в интервале частот $15\,600$ — $15\,000$ и $19\,200$ — $18\,200$ см^{-1} . В последнем случае наблюдается плечо, сдвинутое в высокочастотную область. Так, например, для макропористого катионита КУ-23 (15/100) максимум полосы поглощения находится при $19\,200$, а высокочастотное плечо при $21\,500$ см^{-1} (см. рис. 3).

Согласно данным работы [2], полоса поглощения $19\,400$ см^{-1} возникает при наличии гексааквакобальта (II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и обусловлена переходом ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. При этом в результате спин-орбиталь-

* Спектры ионов Co^{2+} в катионите КУ-23 (20/50) идентичны спектрам Со-формы КУ-2-20.