

М. К. МИХАЛЕВИЧ, И. М. ОЗДРОВСКАЯ, С. Г. ШЕЙКО, Р. В. ВИЗГЕРТ

ДВОЙСТВЕННАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛЛИЛОВОГО ЭФИРА 2,4-ДИНИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

(ДОНЕЦКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)

Взаимодействие активированных производных 2,4-динитробензолсульфохлорида (I) — $2,4-(\text{NO}_2)_2\text{ArSO}_2\text{X}$ — с нуклеофильными реагентами осуществляется с разрывом связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}$ для более основных нуклеофилов (*n*-бутиламина и пиперидина) и с разрывом связи $\text{S}-\text{O}$ для менее основных и пространственно затрудненных нуклеофилов (анилина, диэтиламина). Природа отделяющейся группы X при $\text{X}=\text{Cl}$ (I), OAr (II), OAlk (III) не влияет на место разрыва связи, а лишь на скорость реакции, которая изменяется в последовательности $\text{II} > \text{I} > \text{III}$.

Ранее [1,2] было показано, что производные 2,4-динитробензолсульфокислоты: 2,4-динитробензолсульфохлорид (I) и соответствующий фениловый эфир (II) — проявляют в реакциях с нуклеофильными реагентами двойственную реакционную способность и реагируют в зависимости от основности реагентов по углероду ароматического кольца (разрыв связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}$) или по сере сульфогруппы (разрыв связи $\text{S}-\text{O}$) [3]. Представляло интерес исследовать взаимодействие аллилового эфира 2,4-динитробензолсульфокислоты (III) с нуклеофильными реагентами, отличающимися друг от друга как своей основностью, так и пространст-

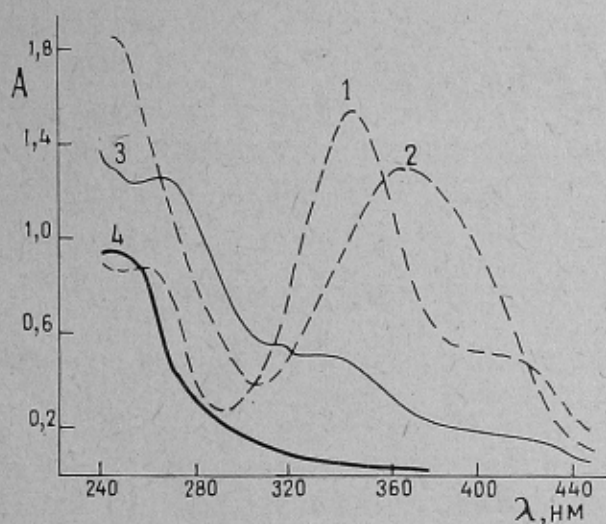


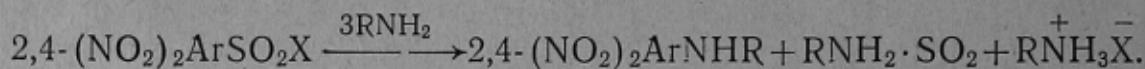
Рис. 1. УФ-спектры реакционных смесей 2,4- $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ с аминами: 1 — *n*-бутиламин; 2 — пиперидин; 3 — диэтиламин; 4 — спектр 2,4- $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

венными возможностями: анилином, *n*-бутиламином, диэтиламином и пиперидином в чистом диоксане. С этой целью были синтезированы и выделены продукты реакции и сняты УФ-спектры исходных соединений и реакционных смесей во время реакции (рис. 1) при соотношении 1:5 (субстрат: реагент), а также изучена кинетика реакции на спектрофотометре СФ-4А. Результаты исследований подтвердили полную аналогию в поведении соединения III с I и II.

Аллил-2,4-динитробензолсульфонат взаимодействует с анилином и диэтиламино с образованием соответствующих сульфамидов: 2,4-динитробензолсульфанилида (т. пл. 112°. Найдено %: N 13,08. $C_{12}H_9N_3O_6S$. Вычислено %: N 13,00) и N,N-диэтил-2,4-динитробензолсульфамида (т. пл. 102,5°. Найдено %: N 13,58. $C_{19}H_{13}N_3O_6S$. Вычислено %: N 13,86).

Взаимодействие соединения III с *n*-бутиламино и пиперидином в аналогичных условиях приводит к разрыву связи $C_{Ar}-S$ и получению соответствующих вторичных аминов: N-*n*-бутил-2,4-динитроанилина (выход 88,9%, т. пл. 88,5°. Найдено %: N 17,48. $C_{10}H_{13}N_3O_4$. Вычислено %: N 17,57) и N-пиперидин-2,4-динитроанилина (выход 88,5%, т. пл. 91,5—92°. Найдено %: N 16,83. $C_{11}H_{13}N_3O_4$. Вычислено %: N 16,73).

Таким образом, при взаимодействии соединения III с более основными аминами вместо сульфанилидов образуются вторичные амины по реакции



Для получения количественных данных о влиянии основности реагента и природы отделяющейся группы X соединений $2,4-(NO_2)_2ArSO_2X$ была изучена кинетика реакции соединения III с *n*-бутиламино и пиперидином в диоксане. Константы скорости арилирования *n*-бутиламина и пиперидина соединением III в диоксане при 30°C соответственно равны $3,49 \cdot 10^{-3}$ и $0,23 \cdot 10^{-3}$ л·моль⁻¹сек⁻¹.

Сопоставляя эти результаты с константами арилирования этих же нуклеофилов соединениями I и II, можно констатировать, что наиболее реакционноспособным соединением является фенил-2,4-динитробензолсульфонат — соединение II, причем его реакционная способность изменяется при изменении природы нуклеофильного реагента в последовательности:

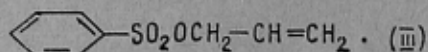
n-бутиламин: II : I : III = 2,3 : 1 : 0,6;

пиперидин: II : I : III = 14,7 : 1 : 0,5.

Вопрос о причине заметного влияния природы нуклеофильного реагента на реакционную способность соединения II и практическое отсутствие этого влияния в случае соединений I и III нуждаются в дополнительном исследовании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аллил-2,4-динитробензолсульфонат (III) впервые синтезирован нами по следующей методике. К раствору 0,05 моля 2,4-динитробензолсульфохлаорида в 80 мл абсолютного эфира, охлажденного до 10—15° ниже нуля, приливали по каплям при постоянном перемешивании раствор 0,05 моля аллилового алкоголята в абсолютном аллиловом спирте (в 20 мл абсолютного аллилового спирта растворяли 0,05 г-ат металлического натрия). Реакция длилась 40—45 минут. Конец реакции контролировали пробой на хлор по Бейльштейну. Затем реакционную смесь фильтровали под вакуумом и при перемешивании в охлажденный раствор приливали достаточное для осаждения количество петролейного эфира. Выпавшие кристаллы соединения III переосаждали из бензола петролейным эфиром до постоянной точки плавления светло-желтых кристаллов. Т. пл. 68—69°. Найдено %: N 9,62; S 10,86. $C_9H_8N_2O_7S$. Вычислено %: N 9,72; S 11,10. Строение эфира подтверждено данными УФ- ($\lambda = 250$ нм, $\lg \epsilon = 2,92$) и ЯМР-спектров (рис. 2)



Спектр ЯМР соединения III снят на приборе Вариан А-60А при 40°C с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Химические сдвиги функциональных групп протонов определялись по шкале τ с точностью 0,01 м. д. В качестве растворителей применялись бензол, тетрагидрофуран и ацетонитрил. В CCl_4 и в бензоле вследствие малой растворимости и наложения сигналов ЯМР протонов бензольного кольца III на сигнал C_6H_6 идентифицировать соединение не удалось.

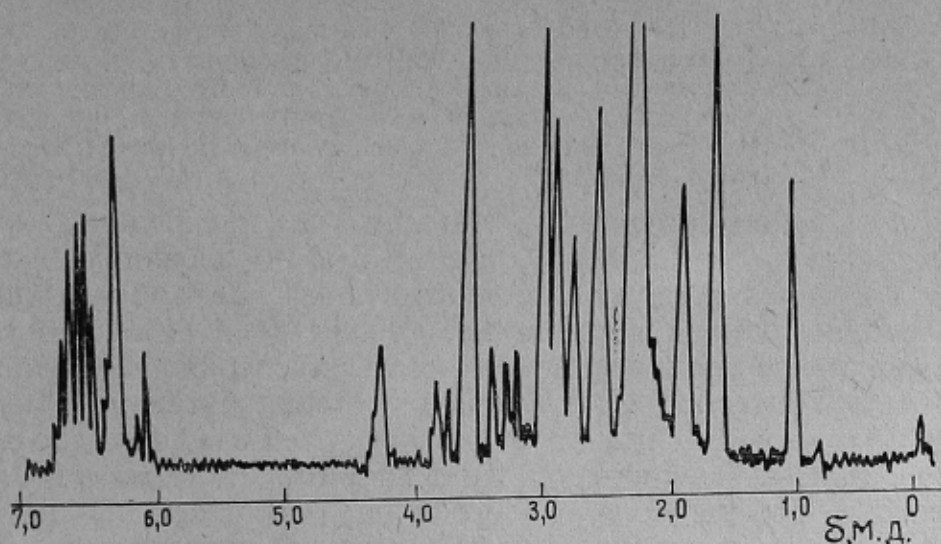


Рис. 2. Спектр ЯМР аллил-2,4-динитробензолсульфоната в ацетонитриле

На рис. 2 приведен спектр ЯМР в ацетонитриле. Дублет с $\tau = 7,29$ м. д. принадлежит протонам группы CH_2 , связанной с SO_3 .

Мультиплет в области $\tau = 6,8$ м. д. следует отнести к протонам CH_2 винильной группы, а мультиплет в области $\tau = 6,34 - 5,84$ м. д. — к протонам группы CH .

В области $\tau = 3,70$ м. д. наблюдается сложный мультиплет, который должен был отвечать протонам бензольного кольца исследуемого соединения. Судя по химической формуле, спектр ЯМР кольцевых протонов должен соответствовать типу АВС. Идентификация этого спектра требует применения ЭВМ, что и было сделано.

Спектры ЯМР подтверждают структуру аллилового эфира 2,4-динитробензолсульфонокислоты (III).

Скорость арилирования исследовали спектрофотометрически в псевдомолекулярных условиях при соотношениях концентраций исходного вещества и амина 1 : 120 и исходной концентрации субстрата 0,0002 моля. Ошибка измерения констант скоростей 2,5—5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Визгерт Р. В., Оздоровский Е. Н., Козак И. В., Оздоровская И. М. Сб. «Реакционная способность органических соединений», Тарту, Тартуск. ун-т, 1970, т. 7, с. 1093.
2. Оздоровский Е. Н., Визгерт Р. В., Оздоровская И. М., Гурьева Л. К. Ж. орган. химии, 1972, т. 8, с. 1466.
3. Schreiber R. S., Schrininger R. L. J. Amer. Chem. Soc., 1934, vol. 56, p. 114.