

1. Сьютер М. Химия органических соединений серы.— М.: Изд-во иностр. лит., 1950.— Ч. 1. 176 с.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.—97 с.
3. Приказчикова Л. П., Хутова Б. М., Романенко Е. А. Взаимодействие метилпиримидинов с хлорангидридами трихлор- и трифторуксусных кислот // Химия гетероцикл. соединений.— 1978.— № 9.— С. 1256—1258.

Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

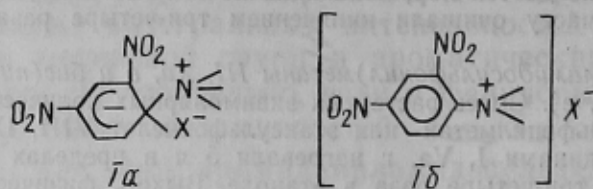
Поступила 01.03.85

УДК 541.124:547.82

ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ СОЛИ НА ОСНОВЕ 2,4-ДИНИТРОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА И 4-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОПИРИДИНА

С. Г. Шейко, Е. С. Митченко, Г. Д. Тицкий

Явление общесосновного катализа в реакциях нуклеофильного ароматического замещения известно [1—4]. Реализация нуклеофильного катализа в указанных процессах означает образование из активированного электроноакцепторными группами субстрата и атакующего нуклеофила σ -комплекса (Ia) и, возможно, четвертичной соли (Iб), которая по составу идентична σ -комплексу, но отличается от него характером гибридизации атома углерода активированного бензольного кольца (sp^3 у σ -комплекса и sp^2 у четвертичной соли).



Результаты целенаправленного поиска активных арилирующих средств в реакции с бутиламином представлены в работе [5]. В статье [6] описан синтез ряда пиридиниевых солей 2,4-динитрохлорбензола и изучено их взаимодействие с ароматическими аминами. Данные физико-химического исследования полученных солей (элементный анализ, т. пл., спектральные характеристики) отсутствуют. Показано, что 2,4-динитрофенилпиридинийхлорид при взаимодействии с ароматическими аминами в зависимости от строения амина и условий проведения реакций образует либо 2,4-динитроанилин и продукты расщепления пиридиниевого кольца, либо 2,4-динитродиаминамин. Синтез бензолсульфонат 2-нитро-4-трифторметилсульфонилфенил пиридиния описан в работе [7], а получение четвертичной соли из пикрилхлорида и пиридина — в [8]. В статье [9] приводятся некоторые физические параметры синтезированных N-(*n*-метоксифенилалкил)пиридиниевых солей.

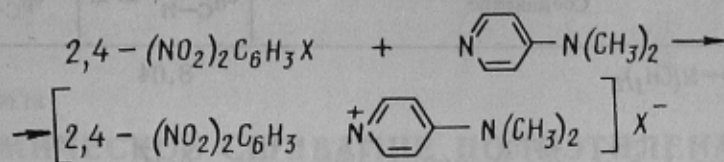
Таблица 1

Данные физико-химического анализа N-2,4-динитробензол-(4-N,N-диметиламино)пиридиниевые

Соединение	X ⁻	Найдено, %				
		C	H	N	S	Cl
II	Cl ⁻	47,44	4,6	16,61	—	9,8
III	C ₆ H ₅ SO ₂ O ⁻	51,03	4,57	11,7	7,05	—

* В хлористом метиле и ацетонитриле, ** в диоксане.

Нами был проведен синтез новых соединений — N-2,4-динитробензол (4-N,N-диметиламино)пиридиниевых солей (II) и (III) — из известных арилирующих реагентов (2,4-динитрохлорбензола (IV), 2,4-динитрофенилбензолсульфоната (V) и 4-N,N-диметиламинопиридина (VI) по схеме



где X=Cl (II), C₆H₅SO₂O (III).

Выбранный нами 4-N,N-диметиламинопиридин ($pK_a=9,8$) как более основной по сравнению с пиридином ($pK_a=5,25$) амин способствует более быстрому протеканию реакций. Синтез и выделение соединений II и III производили по методике, аналогичной приведенной в работе [10]. Элементный анализ и электронные спектры полученных соединений приведены в табл. 1, ПМР-спектры — в табл. 2. Эти соединения представляют собой желтые кристаллические гигроскопичные вещества, плавящиеся с разложением, плохо растворимые в диоксане, хлористом метиле, ацетонитриле и хорошо растворяющиеся в воде. Синтез и очистку проводили в безводной атмосфере специального бокса.

Анализ полученных экспериментальных результатов и сопоставление с литературными данными позволили нам классифицировать полученные вещества как четвертичные соли (в отличие от σ -комплексов) по следующим соображениям. В электронных спектрах соединений II и III отсутствует полоса поглощения в области 400—500 нм, характерная для σ -комплексов. Наличие полосы в области 293 нм для II и III, по-видимому, обусловлено поглощением одинаковой катионной части исследуемых солей. Характер аниона не влияет на положение полосы.

ПМР-спектроскопические исследования показывают, что при добавлении эквимолекулярного количества 4-N,N-диметиламинопиридина к 2,4-динитрохлорбензолу и к 2,4-динитрофенилбензолсульфонату происходит сдвиг сигналов α - и β -протонов пиридиниевого кольца в слабое поле, что соответствует их дезэкранированию вследствие появления на пиридиниевом кольце в солях II и III положительного заряда. Это согласуется с полярной структурой образующихся продуктов.

В ИК-спектрах в ацетонитриле наблюдается сдвиг полосы C=N связи пиридиниевого кольца с 1593 см⁻¹ (для соединения VI) до 1639 см⁻¹ (для соединения II), также свидетельствующий о появлении положительного заряда на пиридиниевом кольце. Аналогичное смещение полосы связи C=N наблюдалось в работе [10] (с 1610 до 1650 см⁻¹), в которой четвертичные соли были также выделены и идентифицированы физико-химическими методами.

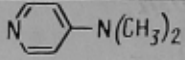
УФ- и ИК-спектрометрические исследования проводили на приборах СФ-16А и ИКС-14А. ПМР-спектры записаны на приборе ВS-467. Химические сдвиги соединений были измерены относительно ацетонитрила и переведены в шкалу ТМС.

солей $[2,4(NO_2)_2C_6H_3N^+C_5H_4N(CH_3)_2-4]X^-$

Брутто-формула	Вычислено, %					$\lambda_{\text{макс}}$, нм
	C	H	N	S	Cl	
C ₁₃ H ₁₃ N ₄ O ₄ Cl	48,08	4,04	17,25	—	10,91	293 (пл. 345)*
C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O ₇ S	51,11	4,06	12,55	7,18	—	293 (пл. 345)**

Таблица 2

Химические сдвиги протонов (δ) 4-диметиламинопиридина и N-2,4-динитробензол(4-N,N-диметиламино)пиридиниевых солей в ацетонитриле при 25°*

Соединение	$\delta_{\alpha_{C-H}}$, м. д.	$\delta_{\beta_{C-H}}$, м. д.
	8,04	6,44
$\left[2,4 - (NO_2)_2 C_6H_3 \text{ N}^+ \text{C}_5H_4N(CH_3)_2 \right] Cl^-$	8,17	7,01
$\left[2,4 - (NO_2)_2 C_6H_3 \text{ N}^+ \text{C}_5H_4N(CH_3)_2 \right] OSO_2C_6H_5^-$	8,04	6,92

* Концентрации приведенных соединений 0,1 моль·л⁻¹.

2,4-Динитрофениловый эфир бензолсульфокислоты получали по методике, приведенной в работе [11] и очищали перекристаллизацией из этанола; т. пл. 118—119°.

2,4-Динитрохлорбензол очищали трехкратной перекристаллизацией из гексана; т. пл. 49—50,5°.

4-N,N-Диметиламинопиридин синтезирован по известной методике [12] и очищен многократной перекристаллизацией из гексана; т. пл. 109—111°.

N-2,4-Динитробензол (4-N,N-диметиламино)пиридиниевые соли II и III. К раствору 0,005 моля активированного производного бензола в 5 мл абсолютного этилового эфира медленно прибавляли при перемешивании эквимолекулярное количество 4-N,N-диметиламинопиридина в 5 мл того же растворителя. Выпавшие желтые осадки отфильтровывали, промывали абсолютным этиловым эфиром и высушивали в вакууме. Выход количественный.

1. Сучкова Л. А., Шейн С. М. Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду. 26. Влияние среды на скорости реакций 2,4-динитрогалогенбензолов с ароматическими аминами // Реакц. способность орган. соединений.—1969.—6, № 2.—С. 586—598.
2. Nucleophilic displacement reactions in aromatic systems. 10. Kinetics of the reactions of substituted α -halogenopyridines with aniline, N-methyl, and N-ethyl-aniline in ethanol or ethylacetate, and 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene with aniline in various solvents. The influence of basic catalysts/D. Brewis, N. Chapman, I. Pain et al. // J. Chem. Soc.—1974.—2, N 6.—P. 1787—1801.
3. Литвиненко Л. М., Тицкий Г. Д., Шумейко А. Е. Вопросы структуры и некоторые аспекты механизма в нуклеофильном ароматическом замещении // Структура и реакционная способность органических соединений.—Киев: Наук. думка, 1981.—С. 3—42.
4. Визгерт Р. В., Шейко С. Г. Общесловный катализ в реакции 2,4-бис(трифторметилсульфонил)бензолсульфонанилида с бутиламином // Журн. орган. химии.—1981.—17, № 3.—С. 600—605.
5. Шейко С. Г. Синтез и арилирующие свойства активированных производных сульфокислот: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.—Донецк, 1980.—22 с.
6. Вомпе А. Ф., Турицына Н. Ф. К вопросу о расщеплении пиридинового кольца // Докл. АН СССР.—1949.—64, № 3.—С. 341—344.
7. Влияние электроакцепторных заместителей и природы уходящей группы на скорость реакции нуклеофильного замещения у углерода ароматического кольца / Р. В. Визгерт, И. М. Оздровская, В. П. Назаретян, Л. М. Ягупольский // Журн. орган. химии.—1968.—4, № 9.—С. 1511—1519.
8. Okon K., Adamska G., Waclawec W. 2,4,6-Тринитрофенил(пиридил-2)-овый эфир и N-(2,4,6-тринитрофенил-пиридон-2) // Roczn. Chem.—1969.—43, N 9.—P. 1653—1658.
9. Stereospecific synthesis of chiral N-(p-Methoxyphenylalkyl)pyridinium Salts/J. Anton, J. Waltherus, Jan W. Verhoeven, J. Thymen // J. Chem. Soc.—1974.—1, N 15.—P. 676—679.
10. Исследование промежуточных продуктов в катализируемом 4-N,N-диметиламинопиридином ацилировании ариламинов производными арилсульфокислот/И. А. Белоусова, В. А. Савелова, Л. М. Литвиненко, В. Н. Матвиенко // Журн. орган. химии.—1979.—15, № 9.—С. 1947—1951.
11. Сьютер Ч. Химия органических соединений серы: В 2-х ч.—М.: Изд-во иностр. лит., 1951.—Ч. 2.—440 с.
12. Jerchel D., Fisher H., Thomas K. Synthesen mit Pyridylpyridinium — halogeniden: Einführung von Halogen, der Thiol — und Thioäthergruppe in die 4-stellung des Pyridinkerns // Chem. Ber.—1956.—89, N 12.—S. 2921—2933.

Дон. политех. ин-т
Ин-т физико-орган. химии и углехимии АН УССР, Донецк

Поступила 20.03.85