

нии 70 эВ и температуре камеры 130—230 °С с прямым вводом вещества в ионный источник.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов соединения (IIa) проведено в автоматизированной системе РЭД-4-М-6000-БЭСМ-6 на монохроматизированном излучении $\text{Cu } K_\alpha$. Бледно-желтые, хорошо ограниченные кристаллы (IIa) принадлежат к триклинной сингонии. Основные кристаллографические данные: $a=12.728(4)$, $b=9.685(4)$, $c=9.612(4)$ Å, $\alpha=92.75(3)$, $\beta=100.58(2)$, $\gamma=83.27(3)^\circ$, $v=1156.3(8)$ Å³, $M=460.44$, $Z=2$, пространственная группа $P\bar{1}$. Зарегистрировано 1925 независимых ненулевых отражений типа $hk0-hk9$. Максимальное значение $\sin \theta/\lambda=0.53$. Поглощение не учитывали. Структура определена прямым статистическим методом и уточнена в анизотропном полноматричном приближении по комплексу программ «Рентген-75» [9] до значения фактора $R=0.061$. Координаты атомов представлены в табл. 4.

11,12 - Д и з а м е щ е н н ы е ц и с , ц и с , ц и с - 2,8 - д и а р и л - 1,7 - д и о к с а д и с п и р о [4.0.4.2] д о д е к а - 2,8 - д и е н - 4,10 - д и о н ы (IIa—п). Помещают 0.005 моля измельченных в порошок соединений (Ia—п) тонким слоем на стеклянные пластины и облучают светом лампы накаливания мощностью 200 Вт (расстояние до слоя вещества 10 см) в течение 50—70 ч до обесцвечивания слоя. Продукт кристаллизуют из этанола или ацетона и получают соединения (IIa—п).

Список литературы

- [1] Козьминых В. О., Козьминых Е. Н., Игидов Н. М., Андрейчиков Ю. С. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. Вып. 7. С. 1504—1511.
- [2] Козьминых В. О., Козьминых Е. Н., Андрейчиков Ю. С. // ХГС. 1989. № 8. С. 1034—1038.
- [3] Андрейчиков Ю. С., Козьминых В. О., Манелова Е. Н. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. Вып. 2. С. 402—406.
- [4] Андрейчиков Ю. С., Козьминых Е. Н., Козьминых В. О. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. Вып. 10. С. 2241—2242.
- [5] Андрейчиков Ю. С., Козьминых В. О. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. Вып. 3. С. 618—622.
- [6] Allen F. H. // Acta Cryst. 1984. Bd 40. S. 64—72.
- [7] Schmidt G. M. J. // Pure Appl. Chem. 1971. Vol. 27. N 4. P. 647—678.
- [8] Kaupp G., Frey H., Vehmann G. // Chem. Ber. 1988. Bd 121. N 12. S. 2135—2145.
- [9] Андрианов В. И., Сафина З. М., Тарнопольский Б. Л. // Программы «Рентген-75». Черноголовка: ОИХФ, 1975.

Пермский государственный
фармацевтический институт
Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка

Поступило 19 VI 1990

УДК 547.583.44

© Журнал органической химии.
1991, Т. 27. Вып. 12

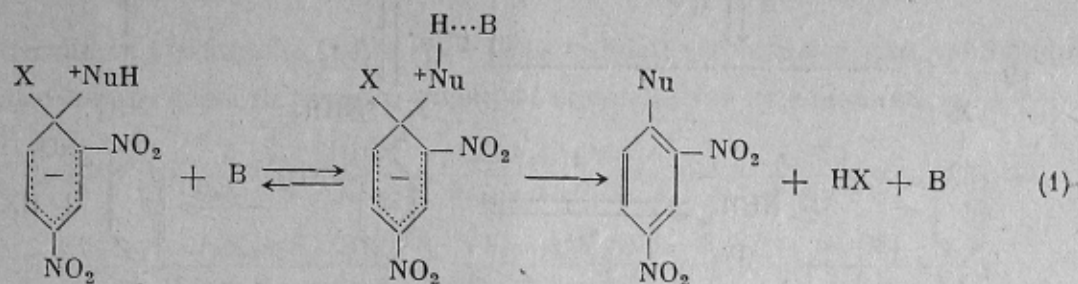
АНАЛИЗ ОБЩЕЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ РЕАКЦИЙ 1-Х-2,4-ДИНИТРОБЕНЗОЛОВ С ПИПЕРИДИНОМ В БЕНЗОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

Т. П. Кулишова, С. Г. Шейко, Р. В. Визгерт

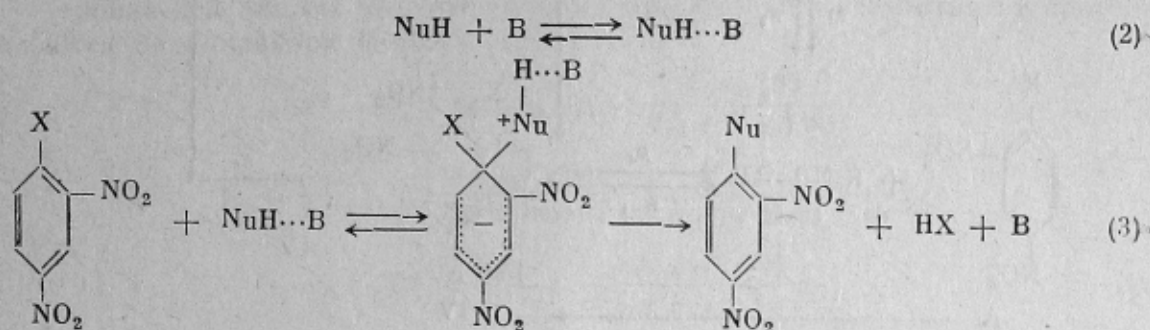
Проведен анализ общей кинетической схемы взаимодействия 1-Х-2,4-динитробензолов с пиперидином в бензоле в присутствии основных катализаторов при различных скоростьопределяющих стадиях. Предположив равновероятное существование как стадийного, так и предассоциативного механизмов катализа, из анализа общего выражения получены различные зависимости констант скорости второго порядка.

Для наиболее медленной стадии образования промежуточных продуктов реализуется предассоциативный механизм катализа основаниями, в случае лимитирующего распада — стадийный.

В литературе имеется достаточно примеров реакций нуклеофильного ароматического замещения в неполярных средах, катализируемых различными кислород- и азотсодержащими основаниями. В ранних работах [1-3] при обсуждении действия основных катализаторов предпочтение отдавалось стадийному механизму (1).



В более поздних исследованиях [4-8] прослеживается преобладание предассоциативного («димерного») механизма катализа.

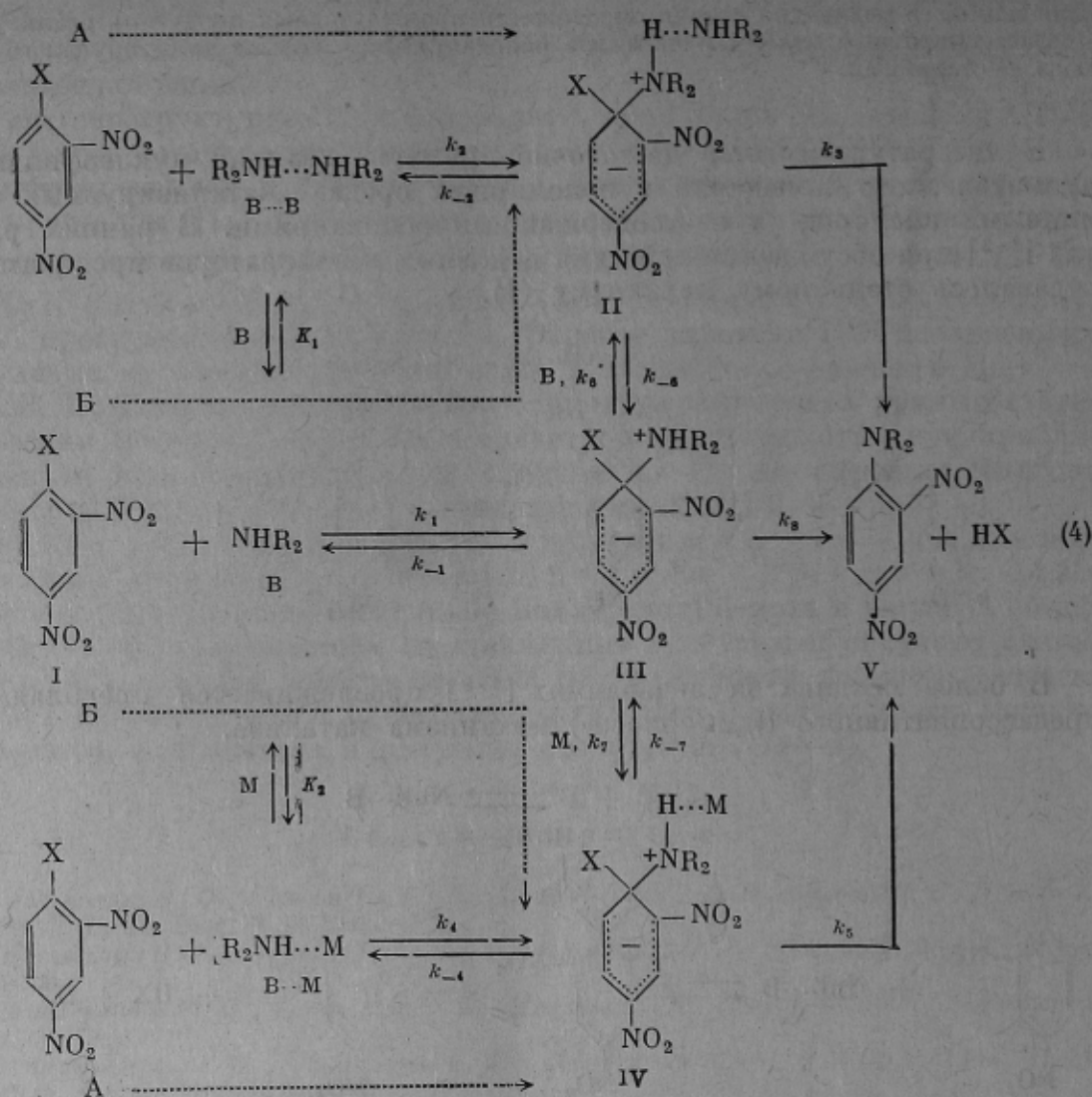


Согласно схеме (1), стадийный механизм катализа основанием В включает содействие распаду σ -комплекса посредством образования водородной связи. Предассоциативный механизм катализа предполагает первоначальное образование ассоциата нуклеофил—катализатор, обладающего большей нуклеофильностью по сравнению со свободным амином, и последующую его атаку на субстрат.

Не отдавая предпочтения какому-либо из двух механизмов катализа, мы решили провести исследование общей кинетической схемы равновероятного существования как предассоциативного, так и стадийного механизмов катализа основаниями реакций 1-X-2,4-динитробензолов с пиперидином в бензоле, а также анализ полученного выражения для константы скорости второго порядка при различных лимитирующих стадиях процесса.

Взаимодействие 2,4-динитропроизводных бензола (I) с пиперидином протекает по механизму S_NAr с образованием и последующим распадом промежуточного продукта реакции — σ -комплекса. При наличии в системе катализатора — второй молекулы нуклеофила (В) или другого введенного основания (М) — механизм реакции описывается схемой (4), включающей образование и распад еще двух промежуточных продуктов с участием катализаторов В и М.

Исходя из этой схемы продукт реакции (V) накапливается при распаде σ -комплексов, образующихся по некаталитическому маршруту (III), по каталитическому с участием второй молекулы нуклеофила (II) и органического основания М (IV). Промежуточные продукты каталитических маршрутов могут образовываться либо по предассоциативному механизму



(путь А), либо по стадийному (путь В). В соответствии с этим скорость образования σ -комплекса (V) можно выразить уравнением (5).

$$\frac{d[V]}{dt} = k_3 [II] + k_8 [III] + k_5 [IV] \quad (5)$$

Поскольку скорость накопления продуктов (II—IV) определяется разностью скоростей их образования и распада, для случая комплекса (II) получим уравнение (6).

$$\frac{d[II]}{dt} = k_2 [I] [B \cdots B] + k_6 [III] [B] - (k_{-2} + k_{-6} + k_3) [II] \quad (6)$$

Учитывая, что $[B \cdots B] = K_1 [B]^2$, в условиях стационарной кинетики, когда $d[II]/dt = 0$, т. е. в системе не накапливается промежуточный продукт, для [II] получаем выражение (7).

$$[II] = \frac{k_2 K_1 [I] [B]^2 + k_6 [III] [B]}{k_{-2} + k_{-6} + k_3} \quad (7)$$

Аналогичным образом получаем значения [III] и [IV].

$$[IV] = \frac{k_4 K_2 [I] [B] [M] + k_7 [III] [M]}{k_{-4} + k_{-7} + k_5} \quad (8)$$

$$[III] = \frac{k_1 [I] [B] + k_{-6} [II] + k_{-7} [IV]}{k_{-1} + k_6 [B] + k_7 [M] + k_8} \quad (9)$$

Выражения (7—9) не являются функцией концентраций только исходных реагентов. Чтобы этого избежать, подставим выражения (7, 8) в (9)

и, умножив полученное уравнение на знаменатель, найдем концентрацию (III), выраженную через концентрации исходных реагентов.

$$[\text{III}] = (k_1[\text{I}][\text{B}] + \frac{k_{-6}k_2K_1[\text{I}][\text{B}]^2}{k_{-2} + k_{-6} + k_3} + \frac{k_{-7}k_4K_2[\text{I}][\text{B}][\text{M}]}{k_{-4} + k_{-7} + k_5}) : k', \quad (10)$$

где k' — скорость потоков распада комплекса (III).

$$k' = k_{-1} + k_8 + k_6[\text{B}] + k_7[\text{M}] - \frac{k_{-6}k_6[\text{B}]}{k_{-2} + k_{-6} + k_3} - \frac{k_{-7}k_7[\text{M}]}{k_{-4} + k_{-7} + k_5}. \quad (11)$$

Подставим уравнение (10) в (7) и (8) и найдем выражение для наблюдаемой константы скорости второго порядка, оцениваемой отношением $\frac{d[\text{V}]}{dt} \frac{[\text{I}][\text{B}]}$.

$$k_{\text{II}} = \frac{k_8}{k'} \left(k_1 + \frac{k_{-6}k_2K_1[\text{B}]}{k_{-2} + k_{-6} + k_3} + \frac{k_{-7}k_4K_2[\text{M}]}{k_{-4} + k_{-7} + k_5} \right) + \frac{k_3[\text{B}]}{k_{-2} + k_{-6} + k_3} \left(k_2K_1 + \frac{k_6k_1}{k'} + \frac{k_6k_{-6}k_2K_1[\text{B}]}{(k_{-2} + k_{-6} + k_3)k'} + \frac{k_7k_{-7}k_4K_2[\text{M}]}{(k_{-4} + k_{-7} + k_5)k'} \right) + \frac{k_5[\text{M}]}{k_{-4} + k_{-7} + k_5} \times \left(k_4K_2 + \frac{k_7k_1}{k'} + \frac{k_6k_{-6}k_2K_1[\text{B}]}{(k_{-2} + k_{-6} + k_3)k'} + \frac{k_7k_{-7}k_4K_2[\text{M}]}{(k_{-4} + k_{-7} + k_5)k'} \right) \quad (12)$$

Произведем анализ этого уравнения при условии отсутствия в системе добавки катализатора М ($[\text{M}] = 0$).

$$k' = k_{-1} + k_8 + k_6[\text{B}] - \frac{k_6k_{-6}[\text{B}]}{k_{-2} + k_{-6} + k_3} \quad (13)$$

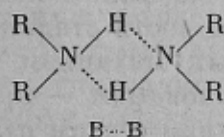
$$k_{\text{II}} = \frac{k_8}{k'} \left(k_1 + \frac{k_{-6}k_2K_1[\text{B}]}{k_{-2} + k_{-6} + k_3} \right) + \frac{k_3[\text{B}]}{k_{-2} + k_{-6} + k_3} \times \left(k_2K_1 + \frac{k_6k_1}{k'} + \frac{k_6k_{-6}k_2K_1[\text{B}]}{(k_{-2} + k_{-6} + k_3)k'} \right) \quad (14)$$

Если лимитирующей является стадия образования комплексов (II) и (III), то должны выполняться условия $k_8 \gg (k_{-1} + k_6[\text{B}])$ и $k_3 \gg (k_{-2} + k_{-6})$. При выполнении этих неравенств $k' = k_8$.

$$k_{\text{II}} = \frac{k_8}{k_8} \left(k_1 + \frac{k_{-6}k_2K_1[\text{B}]}{k_3} \right) + \frac{k_3[\text{B}]}{k_3} \left(k_2K_1 + \frac{k_6k_1}{k_8} + \frac{k_6k_{-6}k_2K_1[\text{B}]}{k_3k_8} \right) \quad (15)$$

$$k_{\text{II}} = k_1 + k_2K_1[\text{B}] \quad (16)$$

Как следует из последней зависимости, для лимитирующей стадии образования промежуточных продуктов должна обнаруживаться чувствительность константы k_{II} к концентрации нуклеофила и в системе должен реализоваться предассоциативный («димерный») механизм катализа амином. Экспериментального подтверждения такая зависимость не получила: для реакций 2,4-(NO₂)₂C₆H₃OSO₂C₆H₅ с пиперидином и пикрилхлорида с анилином в бензоле [9-11] катализа нуклеофилом нет, кинетический изотопный эффект не превышает 1. Поэтому можно полагать, что поток предассоциативного катализа нуклеофилом не реализуется. Такая ситуация возможна при условии циклического строения димера нуклеофила (B...B), который не может являться активным, так как все возможные связи атомов азота уже реализованы, поэтому $k_2 = k_{-2} = 0$ и $k_{\text{II}} = k_1$.



Проанализируем, какой вид примут уравнения (13) и (14) при определяющей скорости стадии распада промежуточных комплексов, характе-

ризуемой условиями $k_{-6} \gg k_3$ и $k_{-1} \gg (k_8 + k_6 [B])$. В этом случае $k' = k_{-1}$ и

$$k_{\text{н.}} = \frac{k_1 k_8}{k_{-1}} + \frac{k_1 k_6 k_3 [B]}{k_{-1} k_{-3}}. \quad (17)$$

Полученная форма зависимости нашла подтверждение как у других авторов [3, 11], так и в наших работах [9, 10, 12] и однозначно свидетельствует о том, что катализ второй молекулой нуклеофила может иметь только стадийный характер и наличие этого потока должно свидетельствовать о лимитирующей стадии распада промежуточных продуктов.

Произведем анализ зависимости (12) при условии введения в систему другого основания М ($[M] \neq 0$). Если такая добавка не приводит к изменению лимитирующей стадии процесса, она является наиболее медленной для всех комплексов: (II), (III) и (IV). Для определяющей скорости стадии образования промежуточных продуктов при соблюдении условий $k_3 \gg k_{-6}$, $k_5 \gg (k_{-4} + k_{-7})$, $k_8 \gg (k_{-1} + k_6 [B] + k_7 [M])$ $k' = k_8$,

$$k_{\text{н.}} = \frac{k_8}{k_8} \left(k_1 + \frac{k_{-7} k_4 K_2 [M]}{k_5} \right) + \frac{k_3 [B]}{k_3} \left(\frac{k_6 k_1}{k_8} + \frac{k_{-7} k_6 k_4 K_2 [M]}{k_5 k_8} \right) + \frac{k_5 [M]}{k_5} \left(k_4 K_2 + \frac{k_7 k_1}{k_8} + \frac{k_7 k_{-7} k_4 K_2 [M]}{k_5 k_8} \right). \quad (18)$$

$$k_{\text{н.}} = k_1 + k_4 K_2 [M]. \quad (19)$$

Из последнего выражения следует, что константа $k_{\text{н.}}$ проявляет чувствительность только к изменению концентрации введенного основания и катализ осуществляется по предассоциативному механизму. Тип зависимости (19) наблюдался нами в случае катализа органическими основаниями реакции 2,4-динитрофенилбензолсульфоната с пиперидином [10]. Если же наиболее медленной стадией является распад промежуточных продуктов (II—IV) и соблюдаются условия $(k_{-7} + k_{-4}) \gg k_5$, $k_{-6} \gg k_3$, $k_{-1} \gg (k_8 + k_6 [B] + k_7 [M])$, то $k' = k_{-1}$.

$$k_{\text{н.}} = \frac{k_8}{k_{-1}} \left(k_1 + \frac{k_{-7} k_4 K_2 [M]}{k_{-4} + k_{-7}} \right) + \frac{k_3 [B]}{k_{-6}} \left(\frac{k_6 k_1}{k_{-1}} + \frac{k_{-7} k_6 k_4 K_2 [M]}{(k_{-4} + k_{-7}) k_{-1}} \right) + \frac{k_5 [M]}{k_{-4} + k_{-7}} \left(k_4 K_2 + \frac{k_7 k_1}{k_{-1}} + \frac{k_7 k_{-7} k_4 K_2 [M]}{(k_{-4} + k_{-7}) k_{-1}} \right) \quad (20)$$

$$k_{\text{н.}} = \frac{k_1 k_8}{k_{-1}} + \frac{k_1 k_6 k_3 [B]}{k_{-1} k_{-6}} + \frac{k_1 k_7 k_5 [M]}{k_{-1} (k_{-7} + k_{-4})} \quad (21)$$

Анализируя полученную зависимость, следует отметить, что катализ добавками органического основания М, как и второй молекулой нуклеофила, в этом случае имеет только стадийный характер. Экспериментальное подтверждение этого факта следует из данных как наших работ [10, 13, 14], так и других авторов [15], в которых было обнаружено, что константы катализа молекулами нуклеофила (для которых возможен только стадийный механизм), образуют единые зависимости с константами катализа другими основаниями от параметров $rK_{\text{нв}}$ или $rK_{\text{нв}}$ и rK_a .

Таким образом, на основании анализа предложенной общей схемы всех возможных маршрутов реакции 1-Х-2,4-динитробензолов с пиперидином в неполярной апротонной среде следует, что лимитирующая стадия процесса оказывает влияние на механизм катализа органическими основаниями. Для определяющей скорости стадии распада промежуточных продуктов реализуется стадийный механизм катализа любым основанием, в случае лимитирующего образования — предассоциативный (кроме молекул нуклеофила). В соответствии с этим применявшийся ранее тест катализа любым основанием для распознавания стадийных процессов может быть отнесен только к случаю катализа молекулами нуклеофила.

Список литературы

- [1] *Bernasconi C. F., Zollinger H.* // *Helv. chim. acta.* 1966. Bd 49. N 1. S. 103—111.
- [2] *Bernasconi C. F., Kaufman M., Zollinger H.* // *Helv. chim. acta.* 1966. Bd 49. N 6. S. 2563—2570.
- [3] *Bernasconi C. F., Zollinger H.* // *Helv. chim. acta.* 1966. Bd 49. N 6. S. 2570—2581.
- [4] *Nudelman N. S., Palleros D.* // *J. Org. Chem.* 1983. Vol. 48. N 10. P. 1607—1612.
- [5] *Palleros D., Nudelman N. S.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* 1985. N 4. P. 479—484.
- [6] *Banjoko O., Ezelani G.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* 1986. N 4. P. 531—536.
- [7] *Onyoha G. N., Onyido I., Hirst J.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* 1988. N 6. P. 971—974.
- [8] *Nudelman N. S.* // *J. Org. Phys. Chem.* 1989. Vol. 2. N 1. P. 1—14.
- [9] *Визгерт Р. В., Шейко С. Г., Кулишова Т. П., Тицкий Г. Д.* // *ЖОрХ.* 1989. Т. 25. Вып. 8. С. 1739—1743.
- [10] *Кулишова Т. П., Тицкий Г. Д., Шейко С. Г., Митченко Е. С.* // *Реакц. способн. орг. соед.* 1989. Т. 24. № 3—4. С. 157—171.
- [11] *Литвиненко Л. М., Тицкий Г. Д., Шумейко А. Е.* // *Докл. АН СССР.* 1976. Т. 233. № 9. С. 804—807.
- [12] *Визгерт Р. В., Шейко С. Г.* // *Реакц. способн. орг. соед.* 1979. Т. 16. № 2. С. 147—151.
- [13] *Визгерт Р. В., Шейко С. Г.* // *ЖОрХ.* 1981. Т. 17. Вып. 3. С. 600—605.
- [14] *Визгерт Р. В., Шейко С. Г., Кулишова Т. П., Сухаревская Л. Е.* // *ЖОрХ.* 1989. Т. 25. Вып. 6. С. 1598—1603.
- [15] *Тицкий Г. Д., Шумейко А. Е., Литвиненко Л. М.* // *Докл. АН СССР.* 1977. Т. 234. № 9. С. 868—871.

Донецкий политехнический институт

Поступило 6 III 1990

УДК 547.381+547.388.3

© Журнал органической химии.
1991. Т. 27. Вып. 12

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ α, β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ДИМЕТИЛГИДРАЗОНОВ

А. Б. Колдобский, В. В. Лунин, С. А. Вознесенский

Неизвестные ранее диметилгидразоны α -метиленциклоалканонов могут быть получены из легкодоступных 2-(диметиламинометил)циклоалканонов. Разработаны методы синтеза диметилгидразонов α -гетерозамещенных акролеинов на основе диметилгидразона метилглиоксаля.

В реакциях Дильса—Альдера особое место занимают диены, имеющие закрепленную *s*-цисоидную конформацию, что обеспечивает резкое повышение реакционной способности по сравнению с диенами, в которых возможно вращение вокруг σ -связи. Цисоидные 1-азадиены вследствие их высокой склонности к димеризации обычно генерируют термически или фотохимически из подходящих предшественников и тут же перехватывают избытком диенофила [1]. В литературе практически отсутствуют сведения об устойчивых цисоидных 1-азадиенах и об их реакциях циклоприсоединения. Мы полагали, что α, β -непредельные диметилгидразоны, имеющие такое строение, будут значительно устойчивей N-алкил- или N-арил-1-азадиенов и их можно будет выделить в индивидуальном состоянии. Первым представителем этого ряда, синтез которого мы предприняли, был диметилгидразон α -метиленциклогексанона (IVa). Попытки получить его из соответствующего кетона и диметилгидразина не привели к успеху, однако при обработке диметилгидразином доступного основания Манниха (Ia) с высоким выходом был выделен амингидразон (IIa). Выяснилось, что последний региоселективно алкилируется иодистым метилом по триалкиламиногруппе, причем гидразонная амингруппа не затрагивается. Последующее гофмановское расщепление иодметилата (IIIa)