

- [10] P. Jates, P. Eaton, J. Am. Chem. Soc., 82, 4436 (1960).  
 [11] А. И. Коновалов, И. П. Бреус, И. А. Шарагин, В. Д. Киселев, ЖОрХ, 15, 361 (1979).  
 [12] Синт. орг. преп. ИЛ, сб. 12, 195 (1964).  
 [13] Неорганические синтезы. ИЛ, 187 (1951).  
 [14] А. И. Коновалов, А. Н. Устюгов, Б. Н. Соломонов, ДАН СССР, 213, 349 (1973).  
 [15] А. И. Коновалов, Б. Н. Соломонов, А. Н. Устюгов, ДАН СССР, 102, (1973). J. Sa-  
 uier, D. Lang, A. Mielert, Angew. Chem., 74, 352 (1962).  
 [16] А. И. Коновалов, В. Д. Киселев, О. А. Вигдорович, ЖОрХ, 3, 2085 (1967).  
 [17] А. Вассерман. Реакция Дильса—Альдера. Мир, 133 (1968).

Поступило 4 V 1982

Казанский  
 государственный университет  
 имени В. И. Ульянова-Ленина

Журнал органической химии  
 том XIX, вып. 6 (1983)

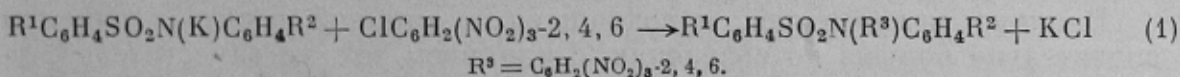
УДК 547.548+547.541.521

## АРИЛИРОВАНИЕ ПИКРИЛХЛОРИДОМ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛСУЛЬФОАНИЛИДОВ

Р. В. Визгерт, В. Л. Левашова, М. П. Стародубцева, В. И. Еня

Изучена кинетика арилирования пикрилхлоридом калиевых солей замещенных бензолсульфоанилидов в 99%-ном водном диоксане. Чувствительность реакции к влиянию заместителей в сульфокислотной части ( $\rho = -0.74$ , 50 °C) меньше по сравнению с влиянием этих же заместителей в аминной части молекулы сульфоанилида ( $\rho^+ = -1.65$ , 50 °C). Скорость арилирования определяется главным образом нуклеофильностью атома азота и особенно чувствительна к влиянию заместителей, находящихся в орто-положении аминной части молекулы ( $\rho^o = -2.45$ , 50 °C).

Ранее [1] нами изучена кинетика алкенилирования калиевых солей замещенных бензолсульфоанилидов аллилбензолсульфонатом и установлены количественные закономерности реакции нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода. Представляло интерес исследовать реакцию калиевых солей замещенных бензолсульфоанилидов с пикрилхлоридом и изучить влияние природы и положения заместителей в кислотной и аминной частях сульфоанилидов на кинетику их арилирования. В качестве объектов исследования взяты калиевые соли замещенных бензолсульфоанилидов общей формулы  $R^1C_6H_4SO_2N(K)C_6H_4R^2$ , представленные в виде реакционных серий: (I)  $R^1 = 4-CH_3$ , H, 4-Cl, 3-NO<sub>2</sub> при  $R^2 = H$ ; (II)  $R^2 = 4-CH_3O$ , 4-CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>3</sub>, 4-Cl, 3-NO<sub>2</sub> при  $R^1 = H$ ; (III)  $R^2 = 2-CH_3O$ , 2-CH<sub>3</sub>, 2-Cl, 2-NO<sub>2</sub> при  $R^1 = H$ . Точность навески калиевой соли бензолсульфоанилида проверялась титриметрически. Опыты проводились при 30, 40, 50 °C для пара- и мета-замещенных и при 50, 60, 70 °C — для орто-замещенных арилсульфоанилидов. Растворитель — 99%-ный водный диоксан. Изучение кинетики арилирования проводилось методом прямого титрования калиевой соли арилсульфоанилида 0.01 н. раствором соляной кислоты с предварительным торможением реакции выливанием пробы в ледяной диоксановый раствор. Реакция не осложняется вторичными процессами и протекает согласно уравнению (1).



Реакция имеет первый порядок по каждому компоненту (в целом — второй), подчиняясь кинетическому уравнению второго порядка (2).

$$k_2 = \frac{2.303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  (моль/л) — концентрации калиевой соли арилсульфоанилида и пикрилхлорида соответственно.

В качестве примера приведены данные кинетического исследования реакции арилирования калиевой соли незамещенного бензолсульфоанилида (табл. 1). Подробнее методика изучения кинетики такого типа реакции представлена в работе [1].

Таблица 1  
Константы скорости арилирования калиевой соли бензолсульфоанилида пикрилхлоридом при  $40 \pm 0.05$  °С

Время, с	HCl, мл	a, моль/л	b, моль/л	$k$ , л/(моль · с)
0	2.30	0.01150	0.01000	
1350	1.90	0.00950	0.00800	0.0165
3990	1.40	0.00700	0.00550	0.0172
4620	1.35	0.00675	0.00525	0.0163
5550	1.27	0.00635	0.00485	0.0157
6165	1.25	0.00625	0.00475	0.0147
6975	1.18	0.00590	0.00440	0.0148
7860	1.11	0.00555	0.00405	0.0149
8970	1.06	0.00530	0.00380	0.0145
10800	0.93	0.00465	0.00315	0.0155
12000	0.88	0.00440	0.00290	0.0154

$$k_{\text{ср.}} = (0.0156 \pm 0.0006)$$

Из сопоставления экспериментальных данных, приведенных в табл. 2, следует, что заместители в кольцах аминной и сульфокислотной частей арилсульфоанилида независимо от положения влияют симбатно на кинетику арилирования — электронодонорные ускоряют, а электроноакцепторные замедляют скорость арилирования. Этим влияние заместителей в реакции алкенилирования, где указанная выше симбатность отсутствует, отличается от их влияния в реакции арилирования.

Таблица 2  
Влияние заместителей на скорость и активационные параметры арилирования  $R^1C_6H_4SO_2N(K)C_6H_4R^2$  пикрилхлоридом

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$k \cdot 10^3$ , л/(моль · с)			E, кДж/моль	lg A	-ΔS <sup>‡</sup> , Дж/(моль · град)
		30 °С	40 °С	50 °С			
4-CH <sub>3</sub>	H	9.70	18.8	40.2	57.8	7.94	101.7
H	H	7.50	15.6	32.7	59.9	8.20	96.7
4-Cl	H	4.47	9.00	20.4	61.5	8.28	95.0
3-NO <sub>2</sub>	H	1.80	4.00	9.29	66.6	8.75	86.2
H	4-CH <sub>3</sub> O	69.1	141	289	58.2	8.87	83.7
H	4-CH <sub>3</sub>	17.5	36.1	75.4	59.5	8.48	91.3
H	3-CH <sub>3</sub>	10.5	22.0	45.3	59.5	8.28	95.5
H	4-Cl	2.64	5.23	11.5	59.9	7.72	105.9
H	3-NO <sub>2</sub>	0.415	0.849	1.76	58.6	6.75	124.8

Влияние заместителей, находящихся в аминной части соединения, значительно больше по сравнению с влиянием тех же заместителей, находящихся в кислотной составляющей арилсульфоанилида (табл. 2).

Сопоставление значений активационных параметров для реакции калиевых солей арилсульфоанилидов, замещенных в аминной части молекулы, с аллилбензолсульфонатом (А) и пикрилхлоридом (Б) показывает, что они довольно близки (табл. 3). Однако энтропия активации для реакции с пикрилхлоридом менее отрицательна, чем это имеет место для реакций нуклеофильного замещения у углерода ароматического кольца и приближается к значению для реакций, протекающих по синхронному бимолеку-

Таблица 3

Сопоставление значений активационных параметров для реакции  $C_6H_5SO_2N(K)C_6H_4X$  с аллилбензолсульфонатом (А) и пикрилхлоридом (Б)

X	$E_A$ , кДж/моль	$\lg A_A$	$-\Delta S_A^\ddagger$ , Дж/(моль · град)	$E_B$ , кДж/моль	$\lg A_B$	$-\Delta S_B^\ddagger$ , Дж/(моль · град)
H	66.6	9.18	79.1	59.9	8.20	96.7
2-CH <sub>3</sub>	70.8	10.20	58.2	63.2	8.69	87.9
2-CH <sub>3</sub> O	70.8	10.00	62.0	65.7	8.73	87.1
2-Cl	70.8	10.22	53.6	74.9	8.81	85.4

лярисму механизму. Весьма вероятно, что наличие высокой электронной плотности на атоме азота калиевой соли арилсульфоанилида и низкой на атоме углерода арилирующего агента значительно облегчает ароматическое нуклеофильное замещение и тем самым снижает значение активационных параметров.

Между логарифмами констант скорости арилирования и величинами  $\sigma$  [2] наблюдаются линейные соотношения. Значения  $\rho$  реакционных серий для замещенных в кислотной части калиевых солей арилсульфоанилидов, так же как и для замещенных в аминной части, отрицательны и соответственно равны  $\rho_{50^\circ} = -0.738$  и  $-1.646$  (табл. 4).

Таблица 4

Корреляция величин  $\lg k$  с постоянными  $\sigma, \sigma^+$  [2] и  $\sigma_o$  [3] для реакции арилирования калиевых солей замещенных бензолсульфоанилидов

Температура, °C	$-\lg k$	$-\rho$	$r$	$\sigma_o$	N
Серия (I), $\sigma$ -константы					
30	2.146	0.845	0.999	0.019	4
40	1.843	0.786	0.996	0.033	4
50	1.509	0.738	0.998	0.021	4
Серия (II), $\sigma^+$ -константы					
30	2.174	1.651	0.998	0.060	6
40	1.947	1.654	0.997	0.067	6
50	1.541	1.646	0.997	0.065	6
Серия (III), $\sigma_o$ -константы					
50	1.989	2.447	0.999	0.033	4
60	1.676	2.362	0.999	0.006	4
70	1.364	2.296	0.999	0.032	4

Линейная зависимость с  $\sigma$ -константами нарушается для соединений с электронодонорными заместителями в аминной части, по-видимому, вследствие наличия прямого полярного сопряжения с реакционным центром. В этом случае хорошая корреляция имеет место при использовании электрофильных констант  $\sigma^+$  [2]. Подобных отклонений не наблюдается для аналогичных заместителей в сульфокислотной части арилсульфоанилидов благодаря наличию «мостика»  $SO_2$ . Вычисленный трансмиссионный коэффициент этого мостика равен 0.45 и практически совпадает с литературными данными.

При рассмотрении активационных параметров (табл. 2) для мета- и пара-заместителей в аминной части арилсульфоанилидов наблюдается



определенное постоянство энергии активации, и скорость реакции, по-видимому, определяется главным образом изменением энтропии активации.

Влияние орто-заместителей ( $\sigma_o$  [3]), находящихся в аминной части кольца замещенных бензолсульфоанилидов (табл. 5), как наиболее близко

Т а б л и ц а 5

Влияние заместителей X в  $C_6H_5SO_2N(K)C_6H_4X$ -о на скорость и активационные параметры арилирования пикрилхлоридом

X	$k \cdot 10^3$ , л/(моль · с)			E, кДж/моль	lg A	- $\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль · град)
	50 °C	60 °C	70 °C			
2-CH <sub>3</sub>	31.5	60.0	124	63.2	8.69	87.9
2-CH <sub>3</sub> O	11.7	25.1	48.9	65.7	8.73	87.1
2-Cl	0.495	1.12	2.52	74.9	8.81	85.4
2-NO <sub>2</sub>	0.325	0.747	1.72	76.6	8.92	83.3

расположенных к реакционному центру, проявляется в значительно большей степени, и хотя константы скорости меньше, чем для тех же заместителей в пара- и мета-положениях, значения, характеризующие чувствительность реакции к природе заместителей, по абсолютной величине больше (табл. 4). Отклонение от наблюдаемой закономерности имеет место для нитрогруппы в орто-положении к реакционному центру, подходящее значение  $\sigma_o = +0.61$ .

Как следует из величин  $pK_a$ , основность азота увеличивается с введением электронодонорных заместителей как в аминную, так и кислотную составляющую незамещенных бензолсульфоанилидов [4]. Тогда ускоряющее влияние электронодонорных заместителей в пара- и особенно в орто-положении ядра аминной составляющей калиевой соли бензолсульфоанилида как для реакции с аллилбензолсульфонатом (реакция аллилирования), так и для реакции с пикрилхлоридом (реакция арилирования) говорит в пользу того, что скорости этих реакций, и в частности, скорость рассматриваемой реакции арилирования, определяются преимущественно электронной плотностью на атоме азота, т. е. его нуклеофильностью.

Все использованные в работе вещества синтезированы и очищены по известным методикам, константы соответствовали литературным данным. Оценка точности кинетических измерений производилась методом математической статистики [5] при надежности 0.95. Корреляционные параметры рассчитывали методом наименьших квадратов [2].

### Л и т е р а т у р а

- [1] Р. В. Сендега, В. Л. Левашова, Р. В. Визгерт, Реакц. способн. орг. соед., 7, 23 (1970).
- [2] А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. Мир, 166, 519 (1976).
- [3] В. М. Маремяз, Ю. В. Асенбуш, Реакц. способн. орг. соед., 2, 83 (1965).
- [4] Н. Н. Лушина, У. П. Беркман, ЖОХ, 32, 230 (1962).
- [5] О. Н. Кассандрова, В. В. Лебедев. Обработка результатов наблюдений. Наука, 86, 95 (1970).

Поступило 30 XII 1981

Донецкий  
политехнический институт