

А. И. КОНОВАЛОВ, Я. Д. САМУИЛОВ

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ N-АРИЛМАЛЕИНИМИДОВ
В РЕАКЦИИ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА С ФЕНЦИКЛОНОМ**

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 1 XI 1971)

В настоящей работе изучено поведение фенциклона (ФЦ) в реакции диенового синтеза с N-арилмалеинимидами (АМИ). Интерес к этой реакционной серии был вызван тем, что можно было ожидать от ФЦ поведения как диена-акцептора (1). Однако изучение его реакций с дианэтиленами (2) показало, что он скорее выступает как диен-донор. При этом картина его поведения была искажена обнаруженной чувствительностью ФЦ к асимметрии двойной связи диенофила. Поскольку АМИ свободны от этого эффекта, мы предполагали получить более четкую зависимость. Как оказалось, нас ожидала еще одна особенность в поведении ФЦ.

Данные по реакционной способности АМИ и кинетические параметры активации приведены в табл. 1, из которой видно, что ФЦ отличается высокой реакционной способностью. Пожалуй, это один из наиболее активных диенов. Реакции характеризуются относительно низкими энергиями (энтальпиями) активации, а энтропии активации имеют обычные для диенового синтеза значения и отвечают, в соответствии с общепринятой точкой зрения, циклическому переходному состоянию.

На рис. 1, I приведено сопоставление относительной реакционной способности АМИ с σ -константами заместителей Гаммета. Как видно, наблюдается тенденция к увеличению активности диенофила с увеличением электроноакцепторности заместителя. Это можно расценить как свидетельство того, что ФЦ ведет себя в изученных реакциях как диен-донор. Но четкой корреляции нет. Обращает на себя внимание факт, что диенофилы, содержащие электроноакцепторные заместители в *m*-положении, обладают пониженной реакционной способностью. Объяснить это можно предположив, что реакционная способность АМИ в реакции с ФЦ определяется

Таблица 1

Кинетические параметры реакций диенового синтеза N-арилмалеинимидами с фенциклоном в толуоле

№№ п.п.	Заместитель	k_2 , л/мол·сек			lg A	E_a , ккал/мол	ΔS^\ddagger , кал/град·мол
		20°	30°	40°			
1	<i>n</i> -NO ₂	1,69	2,52	4,02	6,12	7,90	-32,7
2	<i>m</i> -NO ₂	2,28	3,80	4,99	5,87	7,36	-33,8
3	<i>n</i> -CH ₃ OOC	1,15	1,80	2,97	6,41	8,51	-31,3
4	<i>n</i> -Br	1,41	1,75	2,84	6,32	8,41	-31,7
5	<i>m</i> -Br	1,40	2,25	3,18	6,31	8,24	-31,8
6	<i>m</i> -Cl	1,48	2,17	3,26	5,55	7,23	-35,3
7	<i>n</i> -I	1,10	1,70	2,50	5,59	7,43	-35,1
8	<i>n</i> -Ph—N=N	1,26	1,97	2,67	5,17	6,76	-37,0
9	<i>n</i> -CH ₃ COO	1,43	1,82	2,73	5,92	7,86	-33,6
10	H	0,616	0,936	1,47	5,65	7,87	-34,8
11	<i>n</i> -CH ₃ O	0,667	1,05	1,80	6,59	9,09	-30,5
12	<i>m</i> -CH ₃ O	0,638	0,961	1,46	5,63	7,80	-34,9
13	<i>n</i> -CH ₃	0,580	1,958	1,50	6,29	8,75	-31,8
14	<i>m</i> -CH ₃	0,662	1,06	1,59	6,05	8,35	-33,0

главным образом индукционным влиянием заместителей. При этом речь идет не об индукционном влиянии замещенных фенилов, так как в этом случае в соответствии со значениями констант заместителей σ_0 действие паразаместителей должно быть сильнее.

Высказанное предположение подтверждается наличием корреляции реакционной способности АМИ с \mathcal{F} -константами Дьюра и Грисдейта (³), опи-

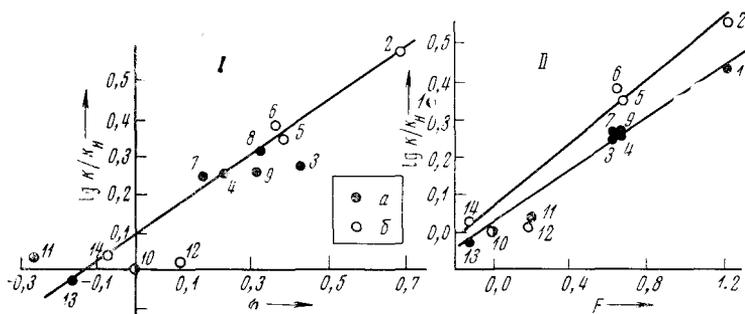
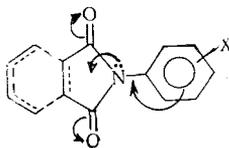


Рис. 1. Корреляция реакционной способности арилмаленимидов с σ -константами Гаммета (I) и \mathcal{F} -константами Дьюра и Грисдейла (II). *a* — *p*-заместители, *b* — *m*-заместители. Номера точек соответствуют соединениям в табл. 1

сывающими с точки зрения эффекта поля влияние заместителей, обычно рассматриваемое как индукционное (рис. 1, II *). Как видно из рисунка, *m*-заместители при этом действуют на реакционный центр сильнее, чем *p*-заместители. Ранее реакционная способность АМИ изучалась в реакции диенового синтеза с цикlopентадиеном (ЦПД) (⁵) и было показано, что в этом случае влияние заместителей описывается σ -константами Гаммета. Причина различного поведения АМИ в этих двух реакционных сериях может быть, на наш взгляд, в том, что переходное состояние в реакции АМИ с ФЦ по сравнению с переходным состоянием в реакции АМИ с ЦПД смещено на координате реакции в сторону аддукта и отличается при этом значительной степенью образования новых связей и разрушения двойной углерод — углеродной связи имида. Вследствие этого карбонилы имида, сопряженные через азот только с ароматическим кольцом, стягивают π -электронную плотность с ароматического кольца, вызывая его « π -электронное истощение». Такое влияние карбониллов может усиливаться положитель-

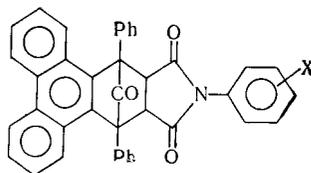


ным мостиковым эффектом азота. Реакции способствуют электроноакцепторные заместители. Обычно их действие из *p*-положения сильнее, чем из *m*-положения, даже при индуктивном влиянии, что может быть обусловлено π -индуктивным эффектом. Вероятно, в рассматриваемом случае « π -электронная истощенность» не дает возможности ему проявиться.

Если переходное состояние при реакции АМИ с ЦПД характеризуется меньшей степенью разрушения двойной углерод — углеродной связи имида, то карбонилы имида могут взаимодействовать с ней и через нее с сопряженной системой диена (ЦПД и АМИ способны к образованию комплексов с переносом заряда). При этом π -электронного истощения ароматического кольца имида не происходит, и влияние заместителей передается, как обычно, и описывается σ -константами.

* В равной мере наблюдается корреляция с \mathcal{F} -константами Свена и Лаптона (⁴).

Аdditуки реакций диенового синтеза N-арилмалениминов с фенциклоном



№№ п.п.	Заместитель	Т. плав., °С (разд.)	Найдено N, %	Формула	Вычислено, N, %
1	<i>n</i> -NO ₂	306—309	4,35	C ₃₉ H ₂₄ N ₂ O ₃	4,66
2	<i>m</i> -NO ₂	201—204	4,40	C ₃₉ H ₂₄ N ₂ O ₃	4,66
3	<i>n</i> -CH ₃ OOC	272—275	2,28	C ₄₁ H ₂₇ NO ₃	2,28
4	<i>n</i> -Br	311—313	2,30	C ₃₉ H ₂₄ BrNO ₃	2,21
5	<i>m</i> -Br	184—186	2,20	C ₃₉ H ₂₄ BrNO ₃	2,21
6	<i>m</i> -Cl	185—187	2,34	C ₃₉ H ₂₄ ClNO ₃	2,37
7	<i>n</i> -J	286—288	2,34	C ₃₉ H ₂₄ JNO ₃	2,10
8	<i>n</i> -Ph-N=N	270—273	6,08	C ₄₅ H ₂₉ N ₃ O ₃	6,37
9	<i>n</i> -CH ₃ COO	317—318	2,36	C ₄₁ H ₂₇ NO ₃	2,28
10	H	295—298	2,58	C ₃₉ H ₂₅ NO ₃	2,52
11	<i>n</i> -CH ₃ O	217—220	2,40	C ₄₁ H ₂₇ NO ₄	2,39
12	<i>m</i> -CH ₃ O	271—273	2,36	C ₄₀ H ₂₇ NO ₄	2,39
13	<i>n</i> -CH ₃	264—265	2,36	C ₄₀ H ₂₇ NO ₃	2,46
14	<i>m</i> -CH ₃	217—219	2,48	C ₄₀ H ₂₇ NO ₃	2,46

Аdditуки АМИ с ФЦ (табл. 2) получали взаимодействием эквимолярных количеств аддендов (0,02 г·мол/л), в бензоле (50 мл) при 60°. Темновелесная окраска ФЦ исчезала через несколько минут. Основную часть бензола отгоняли в вакууме. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и тщательно промывали абс.эфиром. Выход 60—65%.

И.к. спектры аддуктов (UR-20, масло) характеризуются наличием полос поглощения в области 1720—1730 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям карбонильных групп имидной части молекулы, и в области 1800 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям карбонильных групп имидной части молекулы, и в области 1800 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям мостиковой группы C=O. Эти данные подтверждают течение реакции по схеме диенового синтеза.

Константы скорости реакций второго порядка (точность ±4%) вычисляли на основе данных по изменению концентрации ФЦ, определявшейся спектрофотометрическим методом (Spectromom-201) в области 700—800 мμ в термостатированных (±0,01°) кюветках. Начальные концентрации ФЦ 10⁻⁶—10⁻⁵, АМИ 10⁻³—10⁻² мол/л. Растворитель — толуол.

Базанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
20 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Химия алкенов, ред. С. Порей, Л., 1969, стр. 567. ² А. И. Коновалов, Я. Д. Самуилов, З. Г. Хайруллин, Журн. орг. хим., 8, 229 (1972). ³ M. J. S. Dewar, P. J. Grisdale, J. Am. Chem. Soc., 84, 3548 (1962). ⁴ C. G. Swain, E. C. Lupton jr., J. Am. Chem. Soc., 90, 4328 (1968). ⁵ А. И. Коновалов, В. Д. Киселев, Я. Д. Самуилов, ДАН, 179, 866 (1968).