

А. И. КОНОВАЛОВ, Б. Н. СОЛОМОНОВ

УСТОЙЧИВОСТЬ АДДУКТОВ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА
9,10-ДИМЕТОКСИАНТРАЦЕНА С ЦИАНЭТИЛЕНАМИ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 19 VII 1971)

Ранее (¹) было высказано мнение, что в реакциях диенового синтеза типа «дисп — донор, диенофил — акцептор» в реакционных сериях с ярко выраженными донорно-акцепторными свойствами основными факторами, определяющими активность диенов и диенофилов, являются их электронодонорность и, соответственно, электроноакцепторность. В то же время относительная устойчивость аддуктов серии диенов с одним диенофилом определяется энергиями 1,4-локализации диенов, а относительная устойчивость аддуктов серии диенофилов с одним диеном — энергиями 1,2-локализации диенофилов. Так как донорные свойства диенов и их энергии 1,4-локализации изменяются симбатно, в диеновой реакционной серии более активному диену должен соответствовать более устойчивый аддукт. Это было показано качественно на некоторых примерах. Появившиеся данные по реакционной способности ряда полиядерных углеводородов (²) позволяют предполагать и количественную зависимость. Это следует из корреляции их реакционной способности с энергиями 1,4-локализации (²), а также из прямого сопоставления их активности с устойчивостью аддуктов в случае систем с известной реакционной способностью диенов и устойчивостью аддуктов (рис. 1).

В ряду диенофилов, как это показано на примере этиленовых соединений, свойства, определяющие их активность (электроноакцепторность) и относительную устойчивость аддуктов (энергии 1,2-локализации), изменяются антибатно. Поэтому следовало ожидать, что в диенофильной реакционной серии более активному диенофилу будет соответствовать менее устойчивый аддукт. Это тоже было подтверждено качественно на ряде примеров. Некоторые новые литературные данные также согласуются с

Таблица 1

Устойчивость аддуктов реакции диенового синтеза 9,10-диметоксидантрацена с цианэтиленами

Т-ра опыта, °С	Номер аддукта	ЦЭ	Нач. конц. аддукта, моль/л	К, л/моль	К _{ср} , л/моль
22	I	(NC) ₂ C=C(CN) ₂	0,0022	1,38·10	(1,53±0,13)·10
			0,0088	1,65·10	
	II	NCCH=C(CN) ₂	0,0079	2,26·10 ²	(2,15±0,08)·10 ²
			0,0083	2,16·10 ²	
			0,0104	2,03·10 ²	
			0,0081	2,21·10 ³	
III	H ₂ C=C(CN) ₂	0,0091	2,31·10 ³	(2,24±0,05)·10 ³	
		0,0146	2,20·10 ³		
		0,0091	2,84·10		
		0,0106	1,70·10 ³		
100	III	То же	0,0141	1,14·10 ³	(1,27±0,24)·10 ³
			0,0161	1,02·10 ³	
	IV	транс-NCCH=CHCN	0,0106	Разл. полностью	
			0,0114	9,43·10	
173	IV	То же	0,0106	Разл. полностью	
			0,0114	9,43·10	

этим положением. Так, авторы работы (3) с удивлением отмечают, что устойчивость аддуктов тетрацена и его производных уменьшается в следующем ряду диенофилов: этилен > малеиновый ангидрид > тетрацианэтилен.

Было интересно получить дополнительные результаты, относящиеся к диенофильным сериям. В настоящей работе изучена устойчивость аддуктов 9,10-диметоксиантрацена с цианэтиленами. Эта реакционная серия выбрана потому, что была известна неустойчивость аддукта 9,10-диметоксиантрацена с тетрацианэтиленом. Поэтому можно было ожидать, что в

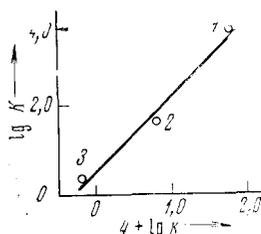


Рис. 1. Корреляция между реакционной способностью полиядерных углеводородов и стабильностью аддуктов реакции диенового синтеза с малеиновым ангидридом: 1 — антрацен; 2 — 1,2-бензантрацен; 3 — 1,2,5,6-дibenзантрацен

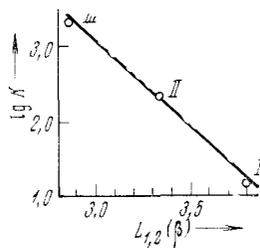
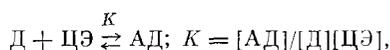


Рис. 2. Корреляция между стабильностью аддуктов реакции диенового синтеза цианэтиленов с 9,10-диметоксиантраценом и энергиями 1,2-локализации цианэтиленов. Номера аддуктов соответствуют номерам в табл. 1

случае цианэтиленов будет получен ряд устойчивости аддуктов. Полученные нами экспериментальные результаты приведены в табл. 1, где представлены константы равновесия реакции:



Д — 9,10-диметоксиантрацен, ЦЭ — цианэтилен, АД — аддукт.

Согласно данным табл. 1, устойчивость аддуктов увеличивается в ряду цианэтиленов: тетрацианэтилен < трицианэтилен < 1,1-дихлорцианэтилен < динитрифумарат < акрилонитрил. Реакционная способность цианэтиленов в реакциях типа «диен — донор, диенофил — акцептор» уменьшается в этом ряду диенофилов (4). Рассматриваемую нами реакцию взаимодействия цианэтиленов с 9,10-диметоксиантраценом мы относим к типу «диен — донор, диенофил — акцептор», так как качественные наблюдения

Таблица 2

Аддукт	Т. пл. (разл.), °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
		С	Н	Н		С	Н	Н
II	170—171	73,7	4,2	12,4	C ₂₁ H ₁₅ N ₃ O ₂	73,9	4,4	12,3
III	160	73,9	4,3	12,5				
		76,0	5,0	8,6	C ₂₀ H ₁₆ N ₃ O ₂	76,0	5,1	8,8

и условия экспериментов показывают, что реакционная способность цианэтиленов в этой реакции уменьшается от тетрацианэтилена к акрилонитрилу.

Из приведенной на рис. 2 корреляции следует эффективное значение резонансного интеграла $\beta \approx 3,3$ ккал/моль. Это значение может быть несколько иным из-за сделанных в рассматриваемом подходе допущений

(постоянство изменения энтропии реакции, постоянство энергий образующихся связей, неучет эффектов гибридизации, связанных с заменой Н на СN в ряду диенофилов). Но тем не менее, обращает внимание его малая величина. Низкое эффективное значение β согласуется с выводами (⁵), что сопряжение в цианэтиленах мало. Малы поэтому и различия в энергиях 1,2-локализации.

Это обстоятельство заставляет осторожно подходить к оценке относительной роли факторов, определяющих устойчивость аддуктов с цианэтиленами. Несмотря на хорошую сопоставимость устойчивости изученных аддуктов с энергиями 1,2-локализации цианэтиленов, возможно, не эффекты локализации определяют в данном случае относительную стабильность аддуктов. При малости эффектов локализации наблюдаемая картина может быть следствием действия неучтенных эффектов, линейно изменяющихся с изменениями рассчитанных энергий 1,2-локализации.

Синтез аддуктов. IV и V синтезированы согласно (¹), I — согласно (⁶); II, III получены при взаимодействии компонентов (2 ммол.) в толуольных растворах (50 мл) при комнатной температуре. Плохо растворимые в толуоле аддукты выпадают в осадок. Перекристаллизация из толуола. Выход 70—80% (табл. 2).

Определение констант равновесия. За установлением равновесия следили по изменению концентрации 9,10-диметоксиантрацена (λ_{max} 350, 363, 383, 405 м μ) на спектрофотометре СФ-4А. Растворитель дихлорэтан. Ингибитор полимеризации гидрохинон. В опытах при температурах 110 и 178° применяли ампульный метод, при 22° процесс вели непосредственно в кювете спектрофотометра.

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

Поступило
30 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Коновалов, Журн. орг. хим., 5, 1713 (1969). ² M. J. S. Dewar, R. S. Ryon, J. Am. Chem. Soc., 92, 3098 (1970). ³ J. S. Meek, F. M. Dewey, J. Org. Chem., 35, 1315 (1970). ⁴ J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, Chem. Ber., 97, 3183 (1964). ⁵ Е. М. Попов, И. П. Яковлев, Г. А. Коган, В. В. Жогина, Теоретич. и эксп. хим., 2, № 4, 464 (1966). ⁶ J. Sauer, B. Schröder, R. Wiemer, Chem. Ber., 100, 306 (1967).