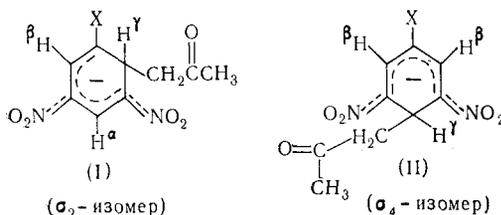


С. С. ГИТИС, Ю. Д. ГРУДЦЫН, Э. А. БРОНШТЕЙН,
Э. Э. ГОЛЬТЕУЗЕН, А. Я. КАМИНСКИЙ

**СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
1-Х-3,5-ДИНИТРОБЕНЗОЛОВ С АЦЕТОНОМ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 12 X 1971)

Фореман и Фостер (1) при помощи я.м.р. спектроскопии показали, что при взаимодействии 1-Х-замещенных 3,5-динитробензолов ($X = -CN$ и CF_3) с ацетоном и триэтиламиноном в растворе диметилсульфоксида (ДМСО) образуются σ -комплексы, имеющие структуру I и II.



Однако в условиях исследования реакционных систем этим авторам не удалось получить никаких доказательств образования аналогичных продуктов ни в случае других заместителей (например, $X = -COOEt$), ни при взаимодействии 3,5-динитроцианобензола с ацетоном и диэтиламиноном.

Для выяснения механизма реакции монозамещенных 3,5-динитробензолов с ацетоном в щелочной среде представляет интерес исследование структуры индивидуальных продуктов, поскольку в реакционной системе кроме σ -комплексов могут присутствовать и другие вещества, например анион-радикалы субстрата (2), продукты дальнейших превращений σ -комплексов (3). В ряде случаев возникновение радикальных частиц может быть причиной отсутствия спектров я.м.р. σ -комплексов (4).

Мы выделили в свободном виде по описанному ранее методу (5) некоторые продукты реакции 1-Х-3,5-динитробензолов ($X = COOEt, -CF_3, -OMe, -Me$) с ацетоном и KOH и обнаружили, что их спектры я.м.р. в растворе ацетона- d_6 соответствуют σ -комплексам типа I и II (табл. 1).

Спектр я.м.р. σ -комплекса, полученного из этилового эфира 3,5-динитробензойной кислоты, показан на рис. 1. Кроме линий, отнесение которых дано в табл. 1, в протонном спектре имеются: два налагающихся квартета при $\delta = 4,13$ и $4,11$ и два триплета при $\delta = 1,24$ и $1,19$ ($J = 7$ гц), принадлежащие протонам этильных групп заместителей X σ_2 - и σ_4 -изомеров, два дублета при $\delta = 2,41$ и $2,44$ и два синглета при $\delta = 2,10$ и $2,13$ м.д., относящиеся к метиленовым и метильным протонам ацетонового остатка структур I и II соответственно ($X = -COOEt$).

Соотношение интенсивностей сигналов поглощения в спектре показывает, что σ_2 - и σ_4 -изомеры образуются в отношении 1 : 1. Оба σ -комплекса этилового эфира 3,5-динитробензойной кислоты с ацетоном обладают в растворе ацетона- d_6 примерно одинаковой стабильностью, тогда как аналогичный σ_4 -изомер 3,5-динитробензотрифторида быстро разлагается до некоторой равновесной концентрации, после чего скорость его дальнейшего исчезновения значительно замедляется.

Протонные спектры выделенных продуктов реакции с ацетоном и КОН 1-Х-3,5-динитробензолов (X = —Оме и —Ме) свидетельствуют об образовании в каждом случае только одного σ -комплекса, соответствующего

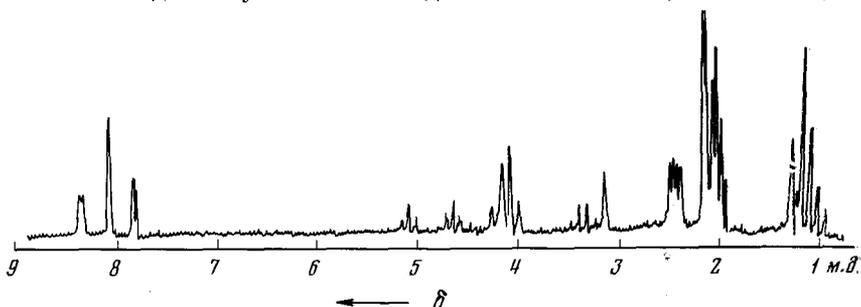


Рис. 1. Спектр я.м.р. выделенного продукта реакции этилового эфира 3,5-динитробензойной кислоты с ацетоном и КОН в ДМСО- d_6 . Квартет при $\delta = 3,34$ м.д. и триплет при $\delta = 1,04$ м.д. обусловлены примесью серного эфира, а синглет при $\delta = 3,14$ м.д. и квинтиплет при $\delta = 2,01$ м.д. примесями в дейтерированном растворителе

присоединению нуклеофила в положение 2 кольца (структура I). Метиленовые протоны ацетонового остатка в структуре I (X = —ОМе) становятся неэквивалентными, подобно тому как это наблюдается для соответствующего продукта I м-динитробензола (X = —Н) (6). В протонном спектре σ -комплекса I (X = —Ме или —CF₃) обнаруживается спин-спи-

Таблица 1

Химические сдвиги* (δ) и константы спин-спинового взаимодействия** (J, гц) продуктов реакции 1-Х-3,5-динитробензолов с ацетоном и КОН в растворе ацетона- d_6

Структура σ -изомеров	X	δ_{H_x}	δ_{H_β}	δ_{H_γ}
I	CF ₃	8,37 (дд) = 2 и 1	7,32 (Qp) = 2	4,53 (т) = 5
II	CF ₃		7,64 (д) = 0,5	5,18 (т) = 5,4
I	COOEt	8,36 (дд) = 2 и 1,4	7,84 (д) = 2	4,65 (т) = 5,2
II	COOEt		8,09 (д) = 0,8	5,09 (т) = 5,2
I	OMe	8,20 (д) = 1,6	5,83 (д) = 1,6	4,21 (дд) = 6,8 и 4,4
I	Me	8,35 (дд) = 2 и 0,8	6,47 (Qp) = 2	4,14 (т) = 5,2

* Химические сдвиги измерены в м.д. от внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана (HMDSO).

** д — дублет; дд — дублет дублетов; т — триплет; Qp — квинтиплет.

новое взаимодействие протона H_β с одинаковой константой как с H_γ-протоном кольца, так и с метильной (или трифторметильной) группой, вследствие чего сигнал от этого протона расщепляется в квинтиплет.

Таким образом, изучение спектров я.м.р., выделенных в свободном состоянии продуктов нуклеофильного взаимодействия ацетона с 1-Х-3,5-динитробензолами (X = —СН₃, —ОСН₃, —CF₃, —COOC₂H₅), показывает, что они представляют собой σ -комплексы. Остаток ацетона присоединяется в положение 2 для X = СН₃, ОСН₃, а в случае электроноакцепторных заместителей (X = —СН₃, —COOC₂H₅) субстрат образует два изомерных продукта за счет реакции в положения 2 и 4.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт мономеров
Тула

Поступило
5 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. J. Foreman, R. Foster, *Canad. J. Chem.*, **47**, 729 (1969). ² J. A. Russell, E. G. Janzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **34**, 4153 (1962). ³ M. Kimura, M. Kawata et al., *Chem. Pharm. Bull. (Tokio)*, **16**, 634 (1968). ⁴ R. Foster, C. A. Fyfe, *Tetrahedron*, **21**, 3363 (1965). ⁵ С. С. Гитис, А. Я. Каминский, *ЖОХ*, **33**, 3297 (1963). ⁶ C. A. Fyfe, R. Foster, *Chem. Commun.* № 23, 1219 (1967).