

УДК 547.749

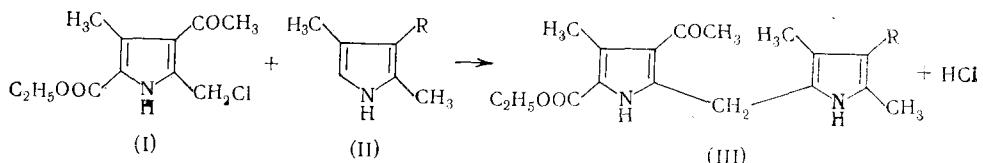
ХИМИЯ

Т. А. МЕЛЕНТЬЕВА, Л. В. КАЗАНСКАЯ, В. М. БЕРЕЗОВСКИЙ

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ДИПИРРИЛМЕТАНОВ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 17 XII 1971)

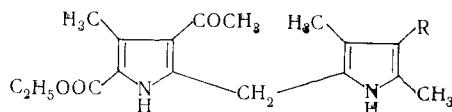
Рассмотрение корреляционных уравнений позволяет в ряде случаев делать выводы о механизме изучаемых реакций. В настоящей работе мы применили бр-анализ для установления механизма образования дипиррилметанов при взаимодействии 2-хлорметилпиррола с рядом α -незамещенных пирролов, содержащих в β' -положении различные заместители. Мы провели кинетическое изучение полярографическим методом (¹) реакции 2-хлорметил-3-ацетил-4-метил-5-карбоксипиррола (I) с семью α -незамещенными пирролами (II), содержащими в β' -положении следующие заместители: C_2H_5 , CH_3 , H , CH_2COOH , $COOC_2H_5$, $COCH_3$, CN .



Установлено, что реакция образования дипиррилметана (III) имеет суммарный второй порядок. Для доказательства этого для каждого пиррола (II) была получена серия кинетических кривых, отвечающих различным абсолютным значениям начальных концентраций 2-хлорметилпиррола (I) и α -незамещенного пиррола (II), но с постоянным стехиометрическим соотношением между ними. На каждой кривой выбирали точку, соответствующую 10% превращения хлорметилпиррола (I) и строили график $lg t$ от $lg [C_0]$. Порядок реакции n был рассчитан по формуле $n = 1 + \tan \alpha$, где α — угол наклона прямолинейной зависимости $lg t$ от $lg [C_0]$, а t — время 10% превращения хлорметилпиррола (I).

Константы скорости реакции были рассчитаны по начальным участкам кинетических кривых, соответствующим 10% превращения хлорметилпиррола (I). Эти участки аппроксимировались прямой, угол наклона которой соответствует скорости реакции в начальной точке. Константы скорости рассчитывались по уравнению второго порядка в дифференциальной форме. Ошибка составляет не более 10 %. Средние значения констант скорости k , вычисленные из 3—4 опытов приведены ниже.

Константы скорости образования дипиррилметанов при 60:



R	C_2H_5	CH_3	H	CH_2COOH	$COOC_2H_5$	$COCH_3$	CN
k	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$2,60 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{-2}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	$6,44 \cdot 10^{-4}$	$6,24 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$
σ_m	-0,07	-0,069	0	0,181	0,370	0,376	0,56

Как видно, константы скорости сильно изменяются в зависимости от природы β' -заместителя в α -незамещенном пирроле (II). Сопоставление найденных нами констант скорости образования дипиррилметанов k и σ

показало, что между $\lg k$ и σ_m имеется линейная зависимость (рис. 1). Методом наименьших квадратов вычислены $\rho = -3,52$, $\lg k_0 = -1,86$, $r = 0,99$, $s = 0,12$.

Наличие этой линейной зависимости позволяет сделать некоторые выводы относительно механизма реакции образования дипиррилметанов. Применимость одного и того же значения ρ для реакций пирролов, содержащих различные β' -заместители указывает на единый механизм взаимодействия всех изученных α -незамещенных пирролов с 2-хлорметилпирролом (I). Отрицательный знак ρ свидетельствует о том, что изучаемая реакция ускоряется при введении электронодонорных заместителей и замедляется при введении электроноакцепторных заместителей, т. е. в данном случае имеет место реакция электрофильного замещения.

Мы изучили температурную зависимость реакции 2-хлорметилпиррола (I) с 2,4-диметил-3-этилпирролом и вычислили энергию активации ($E = 29800$ кал.) и энтропию активации ($\Delta S^\ddagger = 21,12$). Положительный знак энтропийного члена уравнения Аррениуса показывает, что при реакции не происходит взаимодействия двух одновременно заряженных частиц⁽²⁾. Высокое абсолютное значение константы ρ говорит о высокой полярности переходного состояния. Таким образом, может иметь место только атака ионом нейтральной частицы. Отрицательный знак ρ указывает на то, что α -незамещенный пиррол атакуется электрофильной частицей, значит он не может быть катионом, так как катионы электрофильными частицами, как правило, не атакуются. Следовательно, заряженной частицей является атакующая, т. е. карбкатион, образующийся из 2-хлорметилпиррола в среде метанола.

Полярографическое поведение 2,4-диметил-3-этилпиррола при различных pH также свидетельствует об отсутствии его протонированной формы в ходе реакции.

В связи с тем, что скорость убывания 2-хлорметилпиррола коррелируется с константами σ_m β' -заместителей α -незамещенных пирролов, то в определяющей реакцию стадии участвует карбкатион и α -незамещенный пиррол. На основании изложенного мы предлагаем следующий общий механизм образования дипиррилметанов при взаимодействии α -незамещенных пирролов и пирролов, имеющих в α -положении CH_2X -группу (где $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{NH}_2$, т. е. любой заместитель, способный отщепляться с образованием замещенного карбокатиона $-\text{CH}_2^+$). Первой стадией является обратимый процесс образования в полярном растворителе карбокатиона (Ia) из 2-хлорметилпиррола (I). Карбокатион (Ia) атакует 2-незамещенный пиррол, реагирующий в виде свободного основания, в положение 2, что приводит к образованию промежуточного комплекса (IIIa). Эта стадия является стадией, определяющей реакцию. Промежуточный комплекс (IIIa) отщепляя протон, переходит в дипиррилметан (III).

Для сохранения общего второго порядка реакции необходимо, чтобы убыль карбокатиона равнялась убыли хлорметилпиррола. Это возможно только в том случае, если скорость образования карбокатиона достаточно велика. Кинетические данные по сольволизу замещенных бензилхлоридов показывают, что реакции этого типа идут очень быстро⁽³⁾. Гетеролиз $\text{C}-\text{Cl}$ -связи в 2-хлорметилпирроле является еще более быстрой реакцией, так как пиррольное ядро еще более способствует ионизации атома хлора.

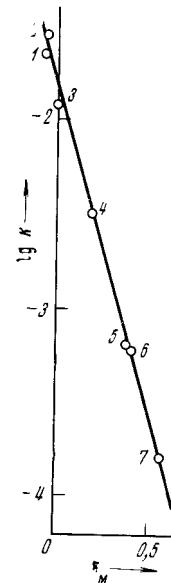
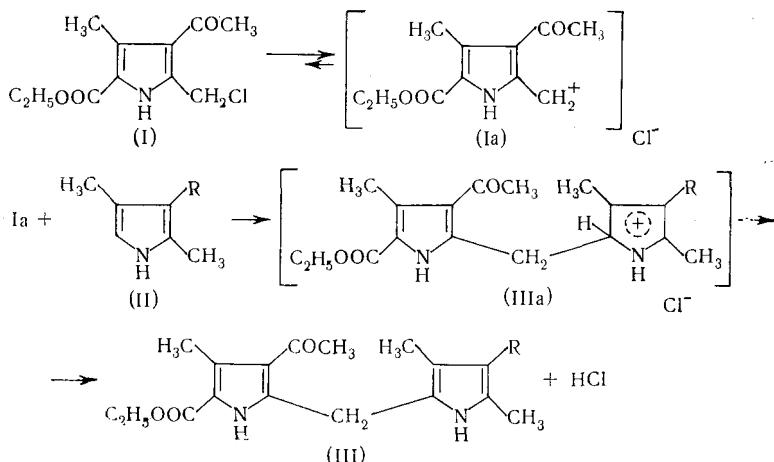


Рис. 1. Зависимость $\lg k$ от σ_m , β' -заместители: 1 — C_2H_5 , 2 — CH_3 , 3 — H ; 4 — CH_2COOH , 5 — COOC_2H_5 , 6 — COCH_3 , 7 — CN

Хотя реакцию 2-незамещенных пирролов с 2-хлорметилпирролом используют в качестве метода синтеза несимметричных дипиррilmетанов более 60 лет, механизм этой реакции до сих пор установлен не был. Был предложен (4) лишь вероятный механизм образования β -ацетилсодержащих дипиррilmетанов в присутствии кислоты, который включает образование соли α -незамещенного пиррола, имеющей протонированную ацетильную группу. В основу этого умозрительного механизма был положен факт существования такой протонированной формы ацетилпирролов в сильно-кислых средах и возможность получения солей ацетилпирролов в твердом состоянии. Однако факт существования в особых условиях протонирован-



ных форм пирролов не дает основания сделать вывод об образовании подобных форм в условиях реакции и, наконец, что в реакционной среде реагируют именно протонированные формы, а не свободные основания. Кроме того, мы показали (5), что в сильно-кислых средах независимо от природы β -заместителей присоединение протона происходит в незамещенное α -положение пирролов, хотя это не исключает протонирования и по ацетильной группе. Поэтому нам представляется более вероятным, что и в кислой среде механизм образования дипиррilmетанов является общим для всех пирролов, независимо от природы β -заместителей.

Все использованные в работе пирролы получены по известным методикам (6) и имели литературные температуры плавления. Реакцию проводили при 60° . К 3—10 мл 0,01—0,1 M раствора 2-незамещенного пиррола в метаноле прибавляли равный объем метанольного раствора 2-хлорметилпиррола той же концентрации. Момент слиивания растворов принимали за начало реакции. Через определенные промежутки времени отбирали пробы по 0,25—0,50 мл в мерные колбы с раствором 1% $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl}$ в 50% спирте, который служил фоном при полярографировании. Полярографические измерения были проведены на полярографе ПЭ-312 с ртутным капельным электродом с принудительным отрывом капель. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод.

Всесоюзный научно-исследовательский
витаминный институт
Москва

Поступило
6 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Мелентьева, Л. В. Казанская, В. М. Березовский, ЖОХ, **41**, 921 (1971). ² A. A. Frost, K. G. Pearson, Kinetics and Mechanism, N. Y., 1953, p. 132. ³ B. Bensley, G. Kohnstam, J. Chem. Soc., **1956**, 287. ⁴ Ю. Е. Склар, Р. П. Евстигнеева и др., ДАН, **157**, 364 (1964). ⁵ Т. А. Мелентьева, Т. М. Филиппова и др., ЖОХ, **41**, 179 (1971). ⁶ Г. Фишер, Г. Орт, Химия пиррола, Л., 1937.