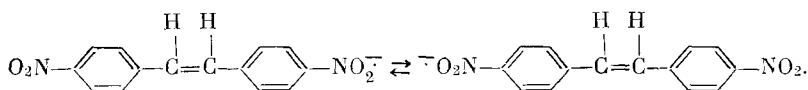


З. В. ТОДРЕС, член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

ПРЕВРАЩЕНИЕ 4,4'-ДИНИТРО-ЦИС-СТИЛЬБЕНА В ТРАНС-ИЗОМЕР КАК РЕЗУЛЬТАТ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

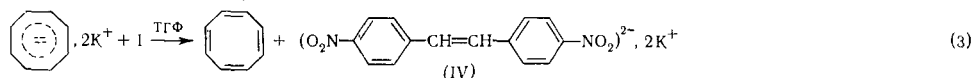
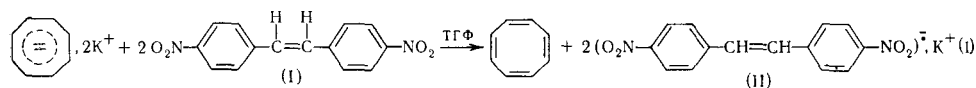
Геометрические изомеры 4,4'-динитrostильбена устойчивы и сильно различаются по свойствам. Цис-изомер более напряжен и способен превращаться в транс-изомер, например, при нагревании выше температуры плавления (¹). Наличие двух нитрогрупп сообщает молекуле значительное сродство к электрону, причем должен наблюдаться переход электрона от одной нитрогруппы к другой. Это равнозначно делокализации его по всей молекуле, включая также цис-замещенную двойную связь



Если вращение фенильных ядер вокруг двойной связи запрещено, то вращение вокруг ординарной связи является полностью разрешенным процессом. Частичное понижение двоевязанности, происходящее в результате электронного переноса, должно, как кажется, приводить к некоторому снижению энергетического барьера вращения.

Мы использовали в качестве донора электронов растворенную в тетрагидрофуране (ТГФ) дикалиевую соль дианиона циклооктатетраена (²). Последняя реагирует с эквивалентным или удвоенным количеством 4,4'-динитро-цис-стильбена (I) в ТГФ, на 100% превращаясь при этом в циклооктатетраен. Динитросоединение, в зависимости от выбранных соотношений, дает калиевые соли анион-радикала или дианиона подобно тому, как это показано для *m*-динитробензола (³).

Обработка анион-радикала из динитро-цис-стильбена кислородом приводит после удаления ТГФ к динитро-транс-стильбену почти с 70% выходом. Кислород снимает с анион-радикала электрон, например: калиевая соль анион-радикала нитробензола в ТГФ, реагируя с кислородом, дает нитробензол с выходом около 80% (⁴). В рассматриваемом случае наблюдаемые превращения изображены на схемах (1) и (2). Если к дианиону динитро-цис-стильбена добавить уксусную кислоту и испарить растворитель, также получается динитро-транс-стильбен с выходом около 60% — схемы (3) и (4).



Электронный перенос к 4,4'-динитро-транс-стильбену (III) идет так же, как это указано на схемах (1) и (3), а изомеризации в условиях реакций (2) и (4) не обнаружено. Таким образом, дианион циклооктатетраена в ТГФ количественно передает свои электроны и цис-, и транс-изомерам, но изомеризация наблюдается только в случае цис-стильбена. Специальным контрольным опытом мы показали, что образующийся после обработки реакционной массы уксусной кислотой ацетат калия не способен вызывать обнаруженную цис-транс-изомеризацию. Кислород также не превращает цис- в транс-изомер. Следовательно, изомеризация является результатом электронного переноса от дианиона циклооктатетраена.

Существенно подчеркнуть, что взаимодействие дианиона динитростильбена с уксусной кислотой приводит к динитро-транс-стильбену. Этиленовая связь не гидрируется. Этот факт представляется неожиданным. Например, диалкиевая соль дианиона из транс-дицианстильбена при обработке уксусной кислотой в ТГФ количественно превращается в 1,2-дифенил-1,2-дицианэтан⁽⁵⁾. По-видимому, добавочные электроны, попадая на молекулу динитростильбена, все же достаточно эффективно удерживаются на нитрогруппах, что и препятствует присоединению протонов к атомам углерода этиленовой связи. Для сравнения укажем, что калиевая соль анион-радикала нитробензола в ТГФ реагирует с водой таким образом, что главным продуктом оказывается нейтральный нитробензол⁽⁴⁾.

Экспериментальная часть

Опыты проводили в токе очищенного аргона. В качестве растворителя использовали абсолютный ТГФ. Дианион циклооктатетраена получали и анализировали по методике, описанной ранее⁽²⁾. Исследованные образцы 4,4'-динитростильбена имели т. пл. 183—185° (цис-изомер) и 288—290° (транс-изомер); т. пл. 4,4'-динитродибензила, полученного для сравнения, составляла 179—180°. Указанные значения не отличаются от соответствующих справочных.

Навеску 0,1 г ($4 \cdot 10^{-4}$ моля) динитростильбена растворяли в минимально необходимом количестве ТГФ (цис-изомер растворяется в 4—5 раз легче транс-изомера), затем смешивали с раствором дианиона циклооктатетраена (из $2 \cdot 10^{-4}$ или $4 \cdot 10^{-4}$ моля циклооктатетраена и $1 \cdot 10^{-3}$ или $2 \cdot 10^{-3}$ г-ат. калия, соответственно) в ТГФ при —40°. Температуру, при размешивании, поднимали до 0°, и полученную темно-красную суспензию обрабатывали 1 мл 25% уксусной кислоты, после чего определяли выход циклооктатетраена при помощи метода г.ж.х.⁽²⁾ В части опытов вместо обработки уксусной кислотой применяли барботаж сухим кислородом. Полученные после испарения растворителя продукты кристаллизовали из нитробензола. Очищенные препараты имели т. пл. 289—292°, пробы смешения с 4,4'-динитро-транс-стильбеном не обнаруживали депрессии температуры плавления.

В контрольном опыте смешали раствор 0,0386 г 4,4'-динитро-цис-стильбена в 10 мл ТГФ с раствором, полученным обработкой 0,014 г металлического калия в ТГФ с 1 мл 25% уксусной кислоты. Отгоняли ТГФ, полученный продукт кристаллизовали из нитробензола. Очищенное вещество по температуре плавления не отличалось от исходного 4,4'-динитро-цис-стильбена (182—184°). Контакт 4,4'-динитро-цис-стильбена в растворе ТГФ с кислородом не приводил к образованию транс-изомера.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. Calvin, R. Buckles, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3324 (1940). ² Д. Н. Курсапов, З. В. Тодрес, ДАН, **172**, 1086 (1967). ³ Э. Э. Гольтеузен, З. В. Тодрес и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1083. ⁴ G. Russell, A. Bemis, J. Inorg. Chem., **6**, 403 (1967). ⁵ Н. Т. Иоффе, З. В. Тодрес и др., ЖОХ, **41**, 372 (1971).