

УДК 547.431:541.124

ХИМИЯ

Т. А. СМОЛИНА, Е. Д. ГОПИУС, Л. И. УС, Л. Ф. ЩЕКУТЬЕВА,
академик О. А. РЕУТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СОЛЬВОЛИЗА 2-ГАЛОИДЭТИЛ-1-С¹⁴-АРИЛСУЛЬФОНАТОВ

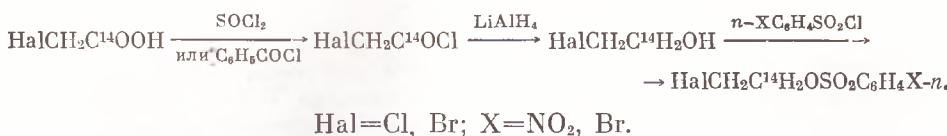
В данной работе проводилось исследование нуклеофильной миграции галоида при реакции сольволиза 2-галоидэтиларилсульфонатов в безводных карбоновых кислотах. В качестве исходных объектов были выбраны 2-хлорэтилброзилат, 2-хлорэтилнозилат, 2-бромэтилброзилат и 2-бромэтилнозилат. Все соединения, кроме первого, впервые получены нами реакцией 2-галоидэтанола с соответствующими паразамещенными бензолсульфохлоридами в абсолютном пиридине:



Полученные результаты по синтезу и анализу 2-галоидэтиларилсульфонатов представлены в табл. 1.

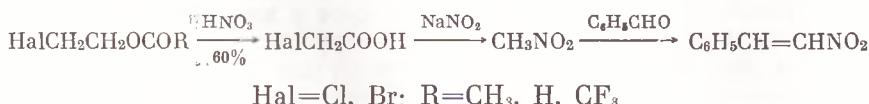
Сольволиз 2-галоидэтиларилсульфонатов проводили при 70° в практически безводных уксусной, муравьиной и трифторуксусной кислотах (содержание воды составляло 0,25; 0,5 и 0,15% соответственно).

Для установления нуклеофильной миграции галоида при сольволизе 2-галоидэтиларилсульфонатов использовали арилсульфонаты, меченные в первом положении этильного радикала изотопом С¹⁴. Синтез был осуществлен по следующей схеме:



Однозначность положения С¹⁴ в синтезированных продуктах доказана нами ранее (^{1, 2}).

Основной продукт сольволиза 2-галоидэтил-1-С¹⁴-арилсульфонатов — соответствующий сложный эфир 2-галоидэтанола * окисляли до галоидуксусной кислоты, которую затем подвергали деструкции до ω -нитростирола:



Отсутствие миграции метки С¹⁴ на всех стадиях деструкции доказано (^{1, 3}).

* Газожидкостной хроматографический анализ реакционных смесей показал, что в качестве побочных продуктов при сольволизе 2-галоидэтиларилсульфонатов образуются дигалоидэтан и дизамещенные сложные эфиры этиленгликоля. Контрольными опытами было установлено, что вторичные процессы, протекающие с образованием сложных эфиров 2-галоидэтанола, не происходят.

По соотношению удельных активностей галоидуксусной кислоты и ω -нитростирола определяли относительное содержание C^{14} во втором положении этильного радикала, что соответствовало степени миграции галоида.

В табл. 2 приведены результаты, полученные при сольволизе 2-галоид-этил-1- C^{14} -арилсульфонатов. Из приведенных данных следует, что во всех изученных нами системах степень миграции галоида значительно выше для брома, чем для хлора. Это объясняется более высоким нуклеофильным действием брома.

Степень миграции галоида при сольволизе 2-галоидэтап-1- C^{14} -арилсульфонатов увеличивается при переходе к растворителям с более высокой ионизирующей силой и более низкой нуклеофильностью:



Как известно, сольволиз арилсульфонатов проходит через стадию образования ионных пар, в которых осуществляется взаимодействие уходящей

Таблица 1

Получение галоидалкиларилсульфонатов

Галоидалкиларилсульфонат	Выход реагентов, %	Т. п.l., °C	Найдено, %					Вычислено, %					Спектры п.м.р., м.д.	
			C	H	Br	Cl	N	C	H	Br	Cl	N	δCH_2Hal	δCH_2OSO_2Ar
2-Хлорэтилнозилат	96	102—103	36,40	3,41	—	13,49	5,40	36,14	3,03	—	13,37	5,27	3,67	4,27
2-Хлорэтилброзилат	81	46—47	31,87	2,67	26,78	11,96	—	32,07	2,69	26,68	11,84	—	3,50	4,13
2-Бромэтилнозилат	78	98—99	31,51	3,01	24,92	—	4,60	31,25	2,96	25,08	—	4,56	3,50	4,36
2-Бромэтилброзилат	71	44—45	28,19	2,40	46,52	—	—	27,91	2,32	46,51	—	—	3,46	4,20

ящей арилсульфонатной группы с карбониевым ионом. При возрастании ионизирующей силы растворителя это взаимодействие уменьшается, что приводит к увеличению нуклеофильного действия галоида.

Во всех изученных реакциях миграция галоида выше для соответствующего 2-галоидэтапнозилата, где взаимодействие n -нитробензолсульфонатной группы с карбокатионом слабее, вследствие более высокой стабильности уходящего аниона.

Особо следует обсудить результаты сольволиза 2-бромэтил-1- C^{14} -арилсульфонатов в трифторуксусной кислоте. В этом растворителе, обладающем высокой ионизирующей способностью, можно ожидать, что ионизация связи C—O с образованием иона карбония будет происходить наиболее быстро. В таких условиях возможно нивелирование влияния заместителей (Br, NO_2) в бензольном кольце арилсульфоната. При трифторацетолизе, как 2-бромэтил-1- C^{14} -нозилата, так и 2-бромэтил-1- C^{14} -брозилата нами обнаружена одинаковая степень миграции брома. В образующемся карбониевом ионе делокализация положительного заряда происходит за счет нуклеофильного действия галоида, что может привести к образованию симметричного (или почти симметричного) циклического бромониевого иона. При взаимодействии такого иона с нуклеофилом среды должны бы образовываться в равных количествах как перегруппированный, так и неперегруппированный продукты. Однако при трифторацетолизе 2-бромэтил-1- C^{14} -нозилата и 2-бромэтил-1- C^{14} -брозилата степень миграции брома составила 56 %. Этот, на первый взгляд, аномальный результат становится понятным, если принять во внимание объем уходящей арилсульфо-

Таблица 2

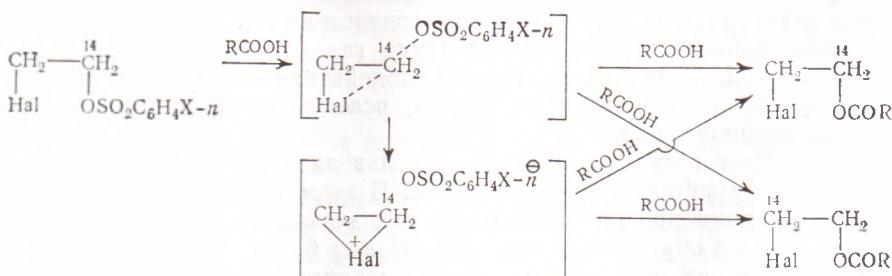
Степень миграции галоида при сольволизе 2-галоидэтил-1-C¹⁴-арилсульфонатов

Тип реакции сольволиза	№ опыта	Удельная активность, расп/мин·ммоль		Содержание Cl ¹⁴ в ω-нитроистироле, %	Степень миграции галоида, %
		HalCH ₂ COOH	C ₆ H ₅ CH ₂ CHNO ₂		
Ацетолиз	1	1 057 000	446 000	42,2	40,8±1,4
BrCH ₂ C ¹⁴ H ₂ ONs	2	288 100	113 400	39,4	
Формолиз	1	3 538 000	1 805 000	51,0	
BrCH ₂ C ¹⁴ H ₂ ONs	2	3 905 000	2 040 000	52,2	51,6±0,6
Трифторацетол	1	4 515 000	2 538 000	56,2	
BrCH ₂ C ¹⁴ H ₂ ONs	2	5 401 000	3 005 000	55,6	55,9±0,3
Ацетолиз	1	189 400	68 010	35,9	
BrCH ₂ C ¹⁴ H ₂ OBs	2	175 000	51 900	29,7	32,8±3,1
Формолиз	1	893 000	406 600	45,5	
BrCH ₂ C ¹⁴ H ₂ OBs	2	724 000	340 900	47,1	46,3±0,8
Трифторацетол	1	540 000	300 000	55,6	
BrCH ₂ C ¹⁴ H ₂ OBs	2	326 200	181 900	55,8	55,7±0,1
Ацетолиз *	1	468 200	Нерадиоактивн.	0	
ClCH ₂ C ¹⁴ H ₂ ONs	2	507 300	»	0	0
Формолиз	1	295 800	7020	2,34	
ClCH ₂ C ¹⁴ H ₂ ONs	2	291 900	5850	2,00	2,17±0,17
Трифторацетол	1	28 170	1090	3,87	
ClCH ₂ C ¹⁴ H ₂ ONs	2	33 300	1410	4,23	4,05±0,18
Ацетолиз	1	112 900	Нерадиоактивн.	0	
ClCH ₂ C ¹⁴ H ₂ OBs	2	98 600	»	0	0
Формолиз	1	62 400	»	0	
ClCH ₂ C ¹⁴ H ₂ OBs	2	84 800	»	0	0
Трифторацетол	1	62 400	1206	1,93	
ClCH ₂ C ¹⁴ H ₂ OBs	2	15 000	328	2,19	2,06±0,13

* Высокая степень миграции хлора, обнаруженная нами ранее (¹) при ацетолизе 2-хлорэт-1-C¹⁴-нозилата с добавкой ацетата калия, объясняется образованием основного продукта сольволиза — 2-хлорэтилацетата в результате побочной реакции дихлорэтана с сильным нуклеофилом — ацетат-ионом.

натной группы, которая может пространственно экранировать меченный атом углерода этиленбромониевого иона, что приводит к увеличению количества перегруппированного продукта.

На основании изложенных фактов мы предлагаем возможную схему механизма сольволиза 2-галоидэтил-1-C¹⁴-арилсульфонатов:



Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. A. Рейтова, Т. А. Смолина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 604. ² Т. А. Смолина, Е. Д. Гопиус и др., ДАН, т. 209, 872 (1973). ³ О. А. Рейтова, Т. А. Смолина, О. Ю. Полевая, ДАН, т. 191, 366 (1970).