

УДК 547.565.2+547.546+547.285

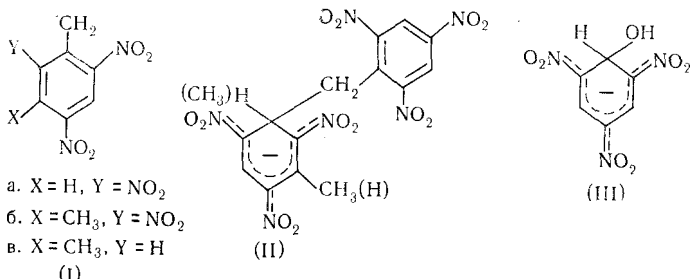
ХИМИЯ

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

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЯ С АКТИВИРОВАННЫМИ МЕТИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ КАК НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ АГЕНТЫ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 21 II 1972)

Взаимодействие ароматических полинитросоединений, содержащих метильные группы, с нуклеофильными агентами в ряде случаев приводит к образованию продуктов присоединения нуклеофила — σ -комплексов (¹). В то же время существует ряд экспериментальных фактов, свидетельствующих об увеличении подвижности атомов водорода СН₃-групп под действием акцепторных нитрогрупп (²⁻⁴). Данные по изотопному обмену 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) и 2,4,6-тринитро-*м*-ксилола (ТН-*м*-К) в среде ДМФА — D₂O и пиридин — D₂O (^{5, 6}) позволили сделать предположение об образовании ионов ТНТ (Ia).



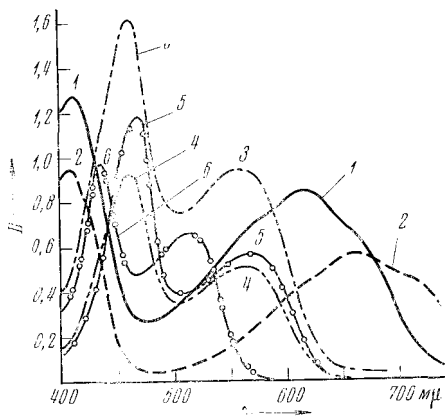
При детальном исследовании кинетики быстрой реакции ТНТ со щелочами в водной и спиртовой среде Бернаскони (⁷) было показано, что в этих условиях возможно образование анионов ТНТ и продуктов их нуклеофильного взаимодействия с молекулой ТНТ (II). Образование аналогичного соединения 2,4-динитротолуолом предполагал ранее Фостер (⁸). Однако до настоящего времени продукты, в которых ароматические полинитросоединения, содержащие метильные группы, выступали бы в качестве нуклеофильных агентов, не исследовались в свободном виде.

Нами была исследована нуклеофильная активность ТНТ и ТН-*м*-К по отношению к такому сильному акцептору, как 1,3,5-тринитробензол (ТНБ), который, как известно (^{9, 10}), образует довольно стабильные продукты присоединения с рядом нуклеофильных агентов. Используемый в качестве растворителя диметилсульфоксид (ДМСО) является очень слабым нуклеофилом и, как показали наши исследования (¹⁰), не конкурирует с карбанионами и OH⁻ в данной реакции с ТНБ.

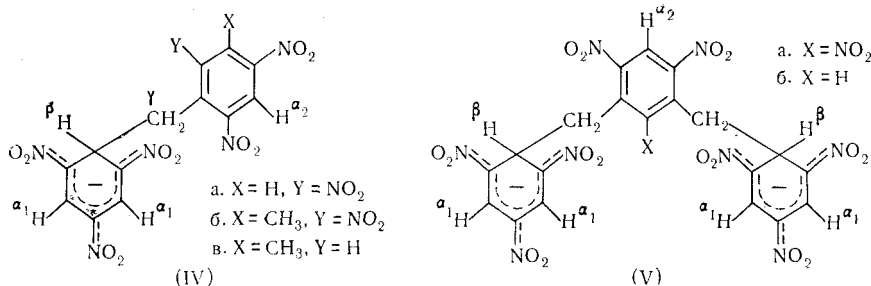
ТНБ при растворении в ДМСО в присутствии КОН дает весьма интенсивное поглощение в видимой области (рис. 1), обусловленное образованием его σ -комплекса с OH-группой III (^{9, 10}). Однако в присутствии ТНТ этот спектр быстро переходит в другой с максимумами 465 и 580 м μ . Продукт, обладающий таким поглощением, был выведен из реакционного раствора в индивидуальном состоянии. Спектр п.м.р. (рис. 2) этого соединения содержит уширенный сигнал при $\delta = 8,13$ м.д., который можно отнести к поглощению «ароматических» протонов циклогексадиеновой

системы 1,3,5-ТНБ и триплет при 5,17 м.д. ($J = 6$ гц), характерный для «алифатического» протона H^{β} , взаимодействующего с протонами соседней метиленовой группы. Сигнал протонов кольца H^{α_2} тринитротолуольного остатка, уширенный, вероятно, за счет процессов протонного обмена, наблюдается при 8,94 м.д. Эти данные позволяют приписать полученному соединению структуру σ -комплекса IVa. Аналогичная реакция имеет ме-

Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов в ДМСО в присутствии КОН (1 — ТН-м-К, $\lambda_{\max}$ 408, 616 м μ , 2 — 4,6-ДН-м-К, $\lambda_{\max}$ 408, 665 м μ), продуктов взаимодействия с ТНБ: 3 — ТНТ, $\lambda_{\max}$ 561, 570 м μ , 4 — ТН-м-К, $\lambda_{\max}$ 460, 562 м μ ; 5 — 4,6-ДН-м-К, $\lambda_{\max}$ 468, 568 м μ ; 6 — ОН-группой, $\lambda_{\max}$ 440, 518 м μ



сто и в случае взаимодействия 2,4,6-тринитро-*м*-ксилола (ТН-м-К) с ТНБ. При добавлении к раствору ТНБ в ДМСО щелочного раствора ТН-м-К, характерный электронный спектр последнего, который можно отнести к аниону Ib, исчезает и появляется новое поглощение при 460, 562 м μ .



Таким же спектром обладает продукт, выделенный из реакционной системы. В его спектре п.м.р. наблюдается несколько уширенный сигнал «ароматических» протонов циклогексадиеновой структуры ТНБ при 8,19 м.д. (относительная интенсивность 6) и два частично налагающихся триплета ($J = 5,5$ гц) при 5,09 и 5,02 м.д. (общая относительная интенсивность 3). Последние обусловлены, очевидно, спин-спиновым взаимодействием двух типов неэквивалентных «алифатических» протонов с метиленовыми группами. Кроме указанных сигналов, в спектре наблюдаются два синглета равной интенсивности при 8,71 (отн. инт. 1) и 8,66 м.д. Эти данные показывают, что выделенный продукт реакции состоит из смеси σ -комплексов типа IVб и Va в мольном отношении 1:1. Протоны H^{α_2} ($\delta = 8,66$ м.д.) и H^{β} ($\delta = 5,02$ м.д.) двойного комплекса Va экранированы в большей степени и поглощать должны в более высоких полях, чем соответствующие протоны σ -комплекса IVб.

Аналогичные продукты образуются при взаимодействии ТНБ с 4,6-динитро-*м*-ксилолом (4,6-ДН-м-К). В электронном спектре реакционной системы, полученной при сливании растворов ТНБ и 4,6-ДН-м-К в щелочном ДМСО, полосы поглощения продуктов IVб и III исчезают и одновременно появляется типичное для σ -комплексов ТНБ с карбанионом поглощение при 468 и 568 м μ . Исследование спектров п.м.р. выделенных соединений

показывает, что при изменении условий реакции можно получить σ -комплексы типа IV или Vб.

В протонном спектре σ -комплекса IV наблюдается дублет H^{α_1} протонов при 8,15 м.д. ($J = 1$ гц, отн. инт. 2), триплет протона H^{β} при 5,19 м.д. ($J = 5,5$ и 1 гц отн. инт. 1), синглеты H^{α_2} и H^{γ} соответственно при 8,49 (отн. инт. 1) и 7,34 м.д. (отн. инт. 1), дублет протонов H^{γ} 3,24 м.д. ($J = 5,5$ гц, отн. инт. 2) и синглет метильной группы при 2,55 м.д.

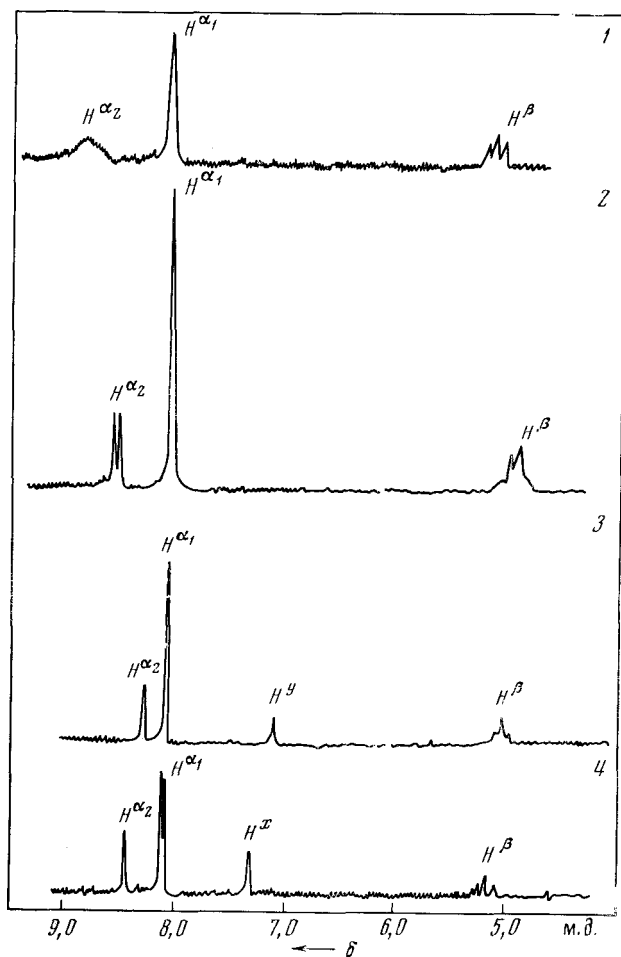


Рис. 2. Спектры я.м.р. продуктов взаимодействия ТНБ в присутствии КОН с ТНТ (1) с ТН-м-К (2), 4,6-ДН-м-К (3, 4) (соотношение ТНБ : 4,6-ДН-м-К = 1 : 1; 4 — ТНБ : 4,6-ДН-м-К = 1 : 2)

В спектре двойного σ -комплекса Vб наблюдаются дублет H^{α_1} протонов при 8,14 м.д. ($J = 1$ гц, отн. инт. 4), триплет протонов H^{β} при 5,07 м.д. ($J = 5,5$ и 1 гц, отн. инт. 2), синглет H^{α_2} при 8,37 м.д. (отн. инт. 1) и синглет протона H^x 7,17 м.д. (отн. инт. 1).

Таким образом, при действии щелочи на растворы ди- и тринитро-м-ксилолов в полярной среде возможна ионизация как одной, так и двух метильных групп с образованием соответствующих анионов. Последние вступают с ТНБ в реакцию взаимодействия, давая σ -комплексы типа IV и V. Электронные спектры поглощения последних в видимой области имеют близкий характер, поскольку они обусловлены циклогексадиеновой системой, образованной ТНБ при атаке карбаниона. Полученные данные

показывают, что производные симм.-тринитробензола и м-динитробензола, содержащие метильные группы, под действием щелочи в среде апротонных растворителей могут выступать не только как акцепторы, присоединяя нуклеофил, но и как нуклеофильные агенты за счет диссоциации атома водорода метильной группы.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт мономеров
Тула

Поступило
2 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. С. Гитис, Э. Э. Гольтеузен, А. Я. Каминский, Журн. орг. хим., 7, 1203 (1971). ² J. A. Blake, M. J. B. Evans, K. E. Russell, Canad. J. Chem., 44, 119 (1966). ³ K. G. Shipp, L. A. Kaplan, J. Org. Chem., 31, 857 (1966). ⁴ J. Bakke, Acta chem. scand., 21, 49 (1967). ⁵ E. Bunsel, K. E. Russell, J. Wood, Chem. Commun., № 5, 252 (1968). ⁶ R. E. Miller, W. F. K. Wynne-Jones, J. Chem. Soc., 1959, 2375. ⁷ C. F. Bernasconi, J. Org. Chem., 36, 1671 (1971). ⁸ R. Foster, R. K. Mackie, Tetrahedron, 19, 691 (1963). ⁹ M. J. Strauss, Chem. Rev., 70, 667 (1970). ¹⁰ Э. А. Брошштейн, С. С. Гитис и др., сборн. Синтез, анализ и структура органич. соед., Тр. Тульск. гос. пед. инст. им. Л. Н. Толстого, 3, 110 (1971).