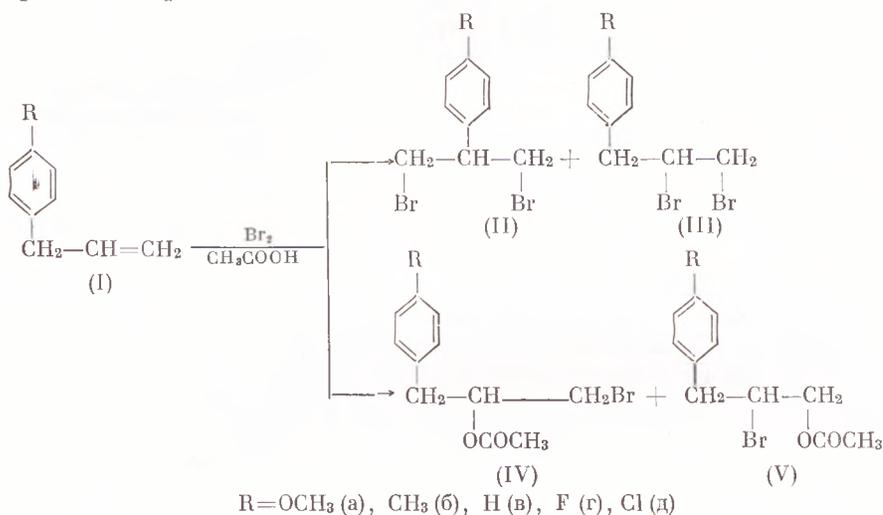


В. Р. КАРТАШОВ, И. В. БОДРИКОВ, К. Н. ТИШКОВ, Т. И. ЗАЙКИНА

БРОМИРОВАНИЕ 3-АРИЛПРОПЕНОВ. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ
АЛКИЛИРОВАНИЕ В ЦИКЛИЧЕСКОМ ИНТЕРМЕДИАТЕ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 11 X 1973)

Согласно (1), бромирование 3-арилпропенов дает обычные вицинальные продукты (1-3). Однако нами установлено, что при взаимодействии указанных алкенов с бромом (сухая уксусная кислота, C_{Br_2} 0,01–0,05 мол/л, 25°С) наряду с процессом образования дибромидов (III) и бромацетатов (IV) и (V) протекает 1,2-миграция арильных групп (образование дибромидов II), которая в случае (Ia) и (Iб) является основным направлением реакции.



Методом т.с.х. реакционная смесь была разделена на фракции, отвечающие по составу дибромидам и бромацетатам. После обработки цинковой пылью в метаноле из первой фракции получены арилциклопропаны и алкены (I), из второй — только алкены (I). Отсутствие перегруппированных бромацетатов подтверждено превращением продукта сопряженного присоединения брома и растворителя к алкену (Iб) после кислотного гидролиза в окись, которая по физическим свойствам и и.-к. спектру идентична α -окиси, полученной по Прилежаеву. Перегруппированные дибромиды IIa и IIб выделены с 85% чистотой методом т.с.х., которые при взаимодействии с цинком превращены в соответствующие арилциклопропаны и в известные 2-арил-1,3-дитиоцианатопрпаны (4). Поскольку из полученных аддуктов при обработке цинковой пылью только перегруппированные дают арилциклопропаны, то о степени протекания процесса 1,2-миграции судили по количеству циклопропанов (метод г.ж.х.).

Согласно спектрам п.м.р., продукты сопряженного присоединения представляют собой смесь двух изомеров, образующихся по правилу (IV) и против правил (V) Марковникова. Сигнал в области 4 м.д. принадлежит протонам $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ и $-\text{CH}-\text{Br}$ -групп *, два сигнала в области 2 м.д.

* Согласно литературным данным, эти два типа протонов поглощают в совпадающих областях.

можно отнести к химическим сдвигам протонов $\text{CH}_3\text{—CO—}$ групп нормального и аномального изомеров. Соотношение между продуктами сопряженного присоединения (IV) и (V) определялось по интегральной интенсивности сигналов протонов CH—O—CO— и $\text{CH}_2\text{—OCO—}$ фрагментов (табл. 1), общее количество по и.-к. спектрам ($1730\text{—}1735\text{ см}^{-1}$).

Кинетические опыты бромирования алкенов (I) проводились в уксусной кислоте при концентрации брома $(7\text{—}12) \cdot 10^{-4}$ мол/л иодометрическим методом в термостатированном сосуде с боковыми отводами ($C_{\text{OBr}_2} : C_{\text{OI}} = 1\text{—}1,5$, 25°C). Кроме того, найдены соотношения скоростей методом конкурирующих реакций⁽³⁾ при C_{OBr_2} $(1,5\text{—}3,0) \cdot 10^{-2}$ мол/л по относительному изменению концентрации алкенов (метод г.ж.х.). Константы скорости бромирования k , рассчитанные по уравнению реакции второго порядка, приведены в табл. 1. Скорость бромирования изученной серии субстратов, за исключением (Ia), хорошо коррелируется уравнением Тафта ($\rho -1,5$; r 0,99; s 0,015) независимо от степени развития указанных конкурирующих протоков (рис. 1). В случае алкена (Ia) корреляция соблюдается только для частной константы накопления перегруппированных аддуктов.

Недавно показано, что логарифмы констант скорости накопления продуктов 1,2-миграции арильных групп в реакции 2-метил-3-арил-1-бутен-3-олов с третбутилгипохлоритом коррелируется с σ^+ -константами Брауна ($\rho -2,25$)⁽⁶⁾. Из этих данных вытекает, что β -арильные заместители в этой серии алкенов принимают участие в связывании электронодефицитного центра и 1,2-миграция групп, наиболее вероятно, происходит в стадии, определяющей скорость реакции.

Таблица 1

Результаты бромирования 3-арилпропенов (I)
(выход мол. %)

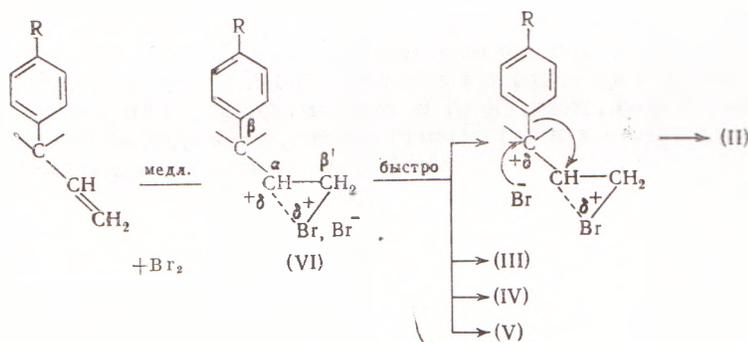
R	Дибромиды		Бромацетаты		II+III/IV+V	$k_{\text{ср}}$, л·мол ⁻¹ ·сек ⁻¹
	III	II	IV	V		
CH_3O	70	12	13	4	83/17	13 ± 3 *
CH_3	39	26	26	9	65/35	$4,4 \pm 0,5$ $4,7 \pm 0,5$ *
H	8	42	33	17	50/50	$2,6 \pm 0,5$
F	10	24	38	28	34/66	$1,7 \pm 0,4$ $1,6 \pm 0,3$ *
Cl	3	32	32	33	35/65	$1,0 \pm 0,3$

* Определены методом конкурирующих реакций.

В отличие от этого, в изученной серии субстратов влияние заместителей передается только по индуктивному механизму, что свидетельствует об отсутствии значительного участия арильных групп в связывании реакционного центра C_α . В пользу этого говорят и тот факт, что перегруппированный продукт практически полностью образуется за счет завершения реакции нуклеофильной частью брома, являющейся относительно мягким основанием. В случае значительного участия арильной группы в переходном

состоянии C_β -углеродный атом имел бы довольно развитый положительный заряд, а следовательно, и большую жесткость, что привело бы к образованию перегруппированных продуктов за счет завершения реакции жестким основанием-растворителем, чего не наблюдается в действительности. Отсутствие заметного вклада мигрирующей группы в делокализацию положительного заряда в переходном состоянии при бромировании алкенов (I), очевидно, обусловлено значительно меньшей стабильностью вторичного реакционного центра по сравнению с первичным.

Исходя из сказанного, можно предположить, что за распределение продуктов при бромировании алкенов (I) ответственна промежуточная частица типа несимметричного иона бромония (VI), общего для всех продуктов. В соответствии с этим 1,2-миграцию арильных групп следует рассматривать как результат внутримолекулярного алкилирования ароматического кольца углеродным атомом C_α в интермедиате (IV). При этом в отличие от перегруппировки в переходном состоянии лимитирующей стадии (⁶), где большая стабильность вторичного реакционного центра является основной движущей силой реакции, степень развития процесса 1,2-миграции при бромировании алкенов (I) определяется прежде всего алкилируемой способностью мигрирующей группы. Из анализа данных наиболее вероятно, что интермедиат в изученной реакции имеет структуру ближе к несимметричному иону, чем бромониевому иону Робертса — Кимбала. В случае симметричности связей C_α —Br и C_β —Br изменение донорной способности *n*-заместителей не должно оказывать влияния на соотношение продуктов сопряженного присоединения, образующихся по правилу и против правила Марковникова. В действительности наблюдается уменьшение антимарковниковских аддуктов с ростом донорной способности *n*-заместителей, которое можно рассматривать как следствие десимметризации интермедиата (VI).



Как отмечалось выше, константа накопления перегруппированных продуктов при бромировании (Ia) не коррелируется с σ^0 , так как *n*-анализирующая группа в этой реакции проявляет повышенную донорную способность по сравнению с чисто индуктивной. Однако легко показать, что это приводит к стабилизации переходного состояния не более 1 ккал/мол. Исходя из этого, можно полагать, что 1,2-миграция *n*-анализирующей группы также происходит в интермедиате (VI), но в котором существует дополнительная стабилизация реакционного центра по типу комплекса с переносом заряда (⁷).

Реакция 3-арилпропенов с бромом. К 1 л раствора брома в уксусной кислоте добавляли при перемешивании эквивалентное количество олефина в том же растворителе. После обесцвечивания реакционную смесь выливали в водный раствор NaCl и продукты экстрагировали хлористым метиленом. Затем определяли количества бромацетатов (и.к. спектроскопия) и реакционную смесь разделяли на дибромиды (II и III) и бромацетаты (IV и V) на тонком слое Al_2O_3 III степени активности (гек-

сан — хлороформ). Смеси дибромидов, полученные в реакции (Ia) и (Iб) с бромом, на Al_2O_3 разделены на фракции, содержащие в основном перегруппированные (IIa) и (IIб) и неперегруппированные (IIIa) и (IIIб) продукты.

При обработке первой фракции цинковой пылью в метаноле получены *n*-метил- и *n*-метоксифенилциклопропаны (80%), идентифицированные сравнением с образцами, полученными по методу (8). В реакции с KSCN в метилэтилкетоне получены 2-(*n*-толил)- и 2-(*n*-анизил)-1,3-дитиоцианатопропаны (60%), смеси которых с известными образцами (4) плавилась без депрессии. Перегруппированные аддукты в реакциях алкенов (Iв — д) с бромом определяли по соответствующим арилциклопропаном (г.ж.х., посадка эталонных образцов).

Горьковский политехнический институт
им. А. А. Жданова

Поступило
10 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *Tiffneau, Daufresn*, C. R., v. 144, 926 (1909). ² *Ал. А. Петров*, ЖОХ, т. 23, 1896 (1953). ³ *C. O. Guss, R. Rosenthal*, J. Am. Chem. Soc., v. 77, 2549 (1955). ⁴ *В. Р. Каргашов, Е. В. Скоробогатов, И. В. Бодриков*, Журн. орг. хим., т. 9, 214 (1973). ⁵ *И. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре*, Курс химической кинетики, М., 1969, стр. 207. ⁶ *В. Р. Каргашов, В. П. Пушкарев, И. В. Бодриков*, Журн. орг. хим., т. 8, 24 (1972). ⁷ *B. J. Ramsey, R. K. Das*, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 4227 (1972). ⁸ *B. J. Quелlette, R. D. Robins, A. South*, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 1623 (1968).