

УДК 547.569+535.34:542.91

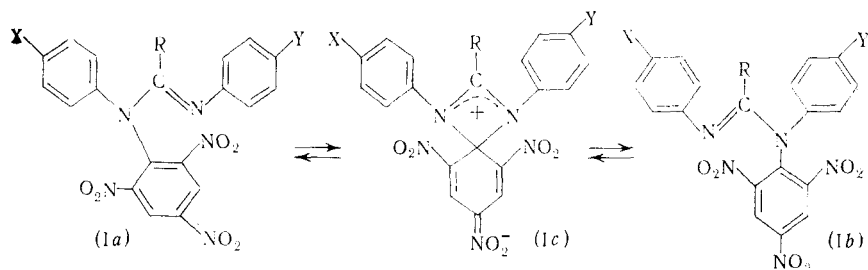
ХИМИЯ

В. И. МИНКИН, Л. П. ОЛЕХНОВИЧ, член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЖДАНОВ,
И. Е. МИХАЙЛОВ, Н. М. ИВАНЧЕНКО, З. Н. БУДАРИНА

**БЫСТРЫЕ ОБРАТИМЫЕ МИГРАЦИИ ПИКРИЛЬНОЙ ГРУППЫ —
ПРИМЕР КАРБОНОТРОПНОЙ ТАУТОМЕРИИ
ОСТАТКОВ СН-КИСЛОТ. МОДЕЛЬ ПЕРМАНЕНТНОГО
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ**

Раньше нами были обнаружены и исследованы быстрые обратимые внутримолекулярные миграции ацильных групп между различными нуклеофильными центрами (O, N, S) сопряженных молекул — ацилотропная таутомерия (¹⁻³). Было показано, что способность к низкоэнергетическому ($\Delta H^\ddagger = 6-18$ ккал/моль) разрыву углеродной связи обуславливается пространственными факторами, благоприятствующими формированию переходного состояния, и пониженной электронной плотностью на карбонильном углероде, смещающемся при перегруппировках по нуклеофильным центрам.

Можно было ожидать, что оба эти фактора удастся реализовать в сходных системах, содержащих при нуклеофильных центрах остатки СН-кислот. В настоящем сообщении описывается первый случай карбонотропии, связанной с быстрыми обратимыми перегруппировками 2,4,6-тринитрофенильной группы в ряду производных N,N'-диариламидинов I.



I: 1 — R = C₆H₅, X = Y = CH₃; 2 — R = C₆H₅, X = H, Y = CH₃; 3 — R = H, X = Y = CH₃.

При комнатной температуре и более низких температурах в спектре п.м.р. бензамидина I(1) проявляются сигналы двух неэквивалентных метильных групп, которые коалесцируют при 39° и дают общий узкий шестипротонный пик уже при 70° (рис. 1). Аналогично выглядит температурная зависимость спектров п.м.р. для невырожденных перегруппировок соединения I(2). Сигналы двух метильных групп в структурах Ia(2) и Ib(2) наблюдаются в хлорбензоле (20°) при 1,88 и 1,95 м.д. Температура коалесценции 43°.

Наблюдаемая полностью обратимая картина спектров динамического п.м.р. может быть объяснена только карбонотропной таутомерией типа Ia ⇌ Ib. Действительно, вращение по связи C—N в сходных системах является быстрым (⁴), но и при любых барьерах оно не может приводить к эквивалентности индикаторных сигналов. В равновесии регистрируется поведение сигналов групп X и Y таутомеров Ia, Ib, но не амидина Ia с дивалентным спирокетом Мейзенгеймера Ic, который в данном случае является недостаточно стабильным. Это вытекает из рассмотрения электронных спектров поглощения амидинов I.

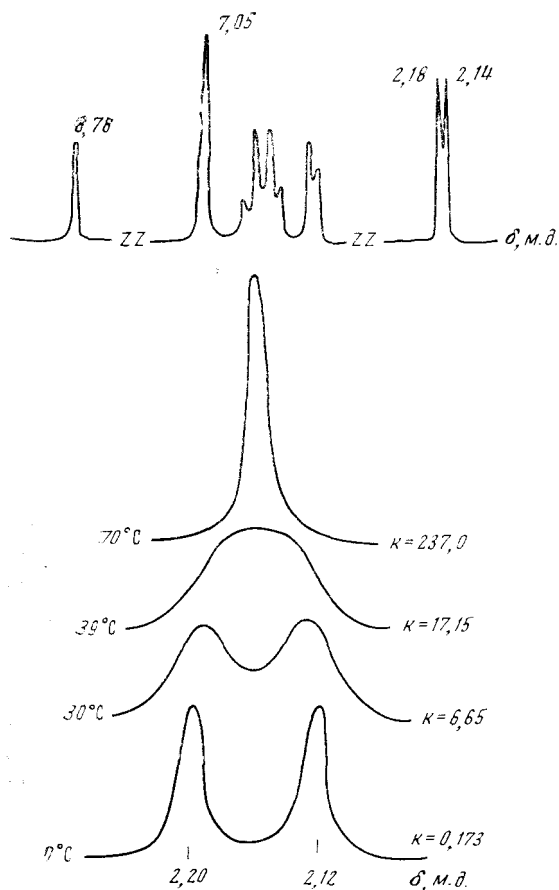


Рис. 1. Полный спектр п.м.р. (CS_2 , 20°) и температурная зависимость сигналов метильных групп амида I (1) в хлорбензоле

сильно ускоряет процесс миграций пикрильной группы в амидах I. Ниже представлены константы скорости и активационные параметры перегруппировок $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{Ib}$, рассчитанные в результате анализа полной формы линии спектра:

Как известно (⁵), комплексы Мейзенгеймера обладают в видимой области двумя весьма характерными полосами поглощения в области 400 нм (ϵ примерно 20 000) и 500 нм (ϵ примерно 9000), вызванными электронными переходами в тринитроциклогексадиепатно м фрагменте. Эти полосы отсутствуют в спектрах соединений I (1,2) как при обычной, так и при повышенной температурах. Низкоинтенсивная полоса около 440 нм (ϵ 4000) не принадлежит спирокомплексу Ic, так как она присутствует и в спектре формамидина I (3). Для последнего в спектрах п.м.р. вплоть до максимальных температур, достижимых в эксперименте, около 180° , сохраняется неэквивалентность метильных групп X и Y (1,93 и 1,98 м.д. в дифениловом эфире), что свидетельствует об ингибировании обменных процессов $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{Ic}$ или $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{Ib}$.

Таким образом, ароматический заместитель R

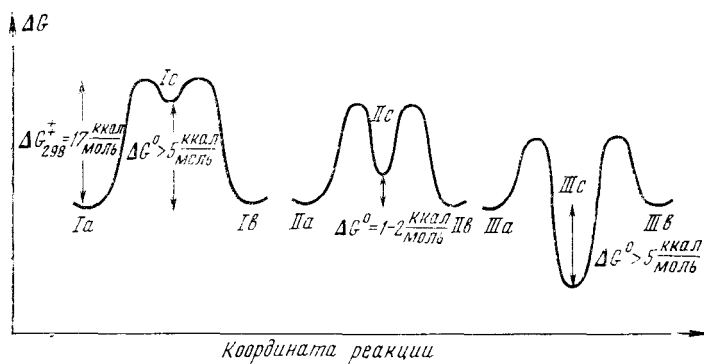


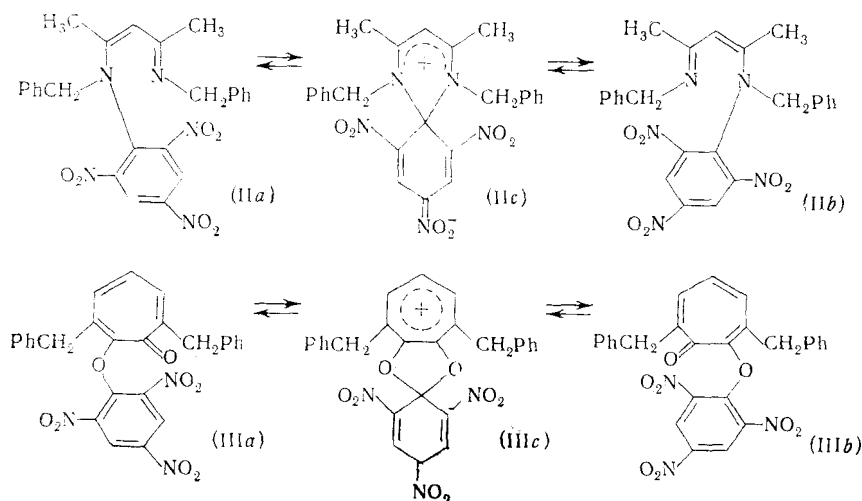
Рис. 2. Схематическое изображение профиля свободной энергии реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения в системах I—III

$$I(1) k_{25}=3,1 \text{ сек}^{-1}, \quad \Delta H^\ddagger=19,2 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S^\ddagger=-7,5 \text{ э.е.}$$

$$I(2) k_{25}=3,1 \text{ сек}^{-1}, \quad \Delta H^\ddagger=19,0 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S^\ddagger=-7,9 \text{ э.е.}$$

Превращения типа $Ia \rightleftharpoons Ib$ в амидинах можно рассматривать как процесс перманентного внутримолекулярного нуклеофильного замещения при ароматическом углеродном атоме, скорость которого в широких пределах задается температурой раствора. Варьирование структуры как в пределах амидиновой серии, так и при переходе к другим системам II, III, позволяет моделировать различные типы путей реакции нуклеофильного замещения, включающего промежуточное образование σ -комплекса Мейзенгеймера (рис. 2).

В случае амидинов разность энергий Ia и интермедианта Ic превышает 5 ккал/моль, и эффективная концентрация Ic недостаточна для наблюдения его не только в спектре п.м.р., но и в электронном спектре.



В случае пикрильного производного *цис*-изомера димина II в спектре п.м.р. наблюдается только один общий сигнал метиленых (1,62 м.д.) и метиленовых (4,48 м.д.) групп (CH_2Cl_2). При охлаждении раствора до -100° они значительно уширяются вследствие замедления реакции обмена $IIa \rightleftharpoons IIb$. В это равновесие включен и σ -комплекс Ic, так как в электронном спектре поглощения раствора II присутствуют полосы 374 нм (ϵ 2000) и 525 (ϵ 890), что отвечает примерно 10% содержанию Ic при обычных температурах. Такое количество недостаточно для проявления Ic в спектре п.м.р. Разность энергий IIa и Ic составляет 1–2 ккал/моль.

Наконец, трополоновое производное III стабилизировано в виде спирокомплекса Мейзенгеймера IIIc. В спектре п.м.р. вплоть до -100° наблюдается только один сигнал от метиленовых (4,10 м.д. в CH_2Cl_2). В электронном спектре поглощения в видимой области четко выделены соответствующие σ -комплексу (⁵, ⁶) интенсивные полосы 370 нм (ϵ 19500) и 491 нм (ϵ 5300) в CH_2Cl_2 .

Прогрессивное проседание энергетического уровня интермедиата при переходе от амидинов к диминам и трополоновым производным (рис. 2) соответствует также увеличению скорости ацилотропной таутомерии в ряду I–III (², ³).

Синтез исходного димина ацетилацетона и 3,7-дибензилтрополона описан ранее (²). Реакция пикрирования амидинов и димина осуществлена при взаимодействии пикрилхлорида с двукратным избытком основания в сухом бензоле. Соединение III получено из натриевой соли

3,7-дибензилтрополон и пикрилхлорида в бензоле с добавками пиридина. Спектры п.м.р. получены на спектрометре XL-100/15 (Varian).

Ростовский
государственный университет

Поступило
27 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. А. Жданов, В. И. Минкин и др., Журн. орг. хим., т. 6, 554 (1970). ² В. И. Минкин, Л. П. Олехнович и др., там же, т. 9, 1319 (1973). ³ V. I. Minkin, L. P. Olekhnovich et al., Tetrahedron Letters, № 7, 563 (1974). ⁴ Z. Rappoport, R. Ta-Shma, ibid., № 52, 5281 (1972). ⁵ M. Strauss, Chem. Rev., v. 70, 667 (1970). ⁶ В. Н. Дрозд, В. И. Князев, А. А. Климов, Журн. орг. хим., т. 10, 826 (1974).