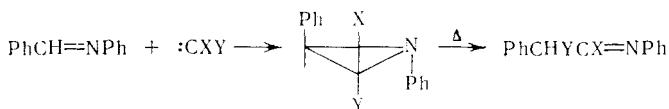
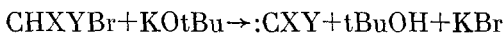


Р. Р. КОСТИКОВ, А. Ф. ХЛЕБНИКОВ, К. А. ОГЛОБИН

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИСОЕДИНЕНИЯ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИГАЛОКАРБЕНОВ К БЕНЗИЛИДЕНАНИЛИНУ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ГЕМ-ДИГАЛОГЕН-1,2-ДИФЕНИЛАЗИРИДИНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 5 V 1975)

При взаимодействии дихлор- и дибромкарбенов с бензилиденанилином образуются соответственно гем-дигалоген-1,2-дифенилазиридины (Ia, б) ⁽¹⁾. В настоящей работе изучены реакции хлорбром-, фторхлор- и фторбромкарбенов с бензилиденанилином и получены азиридины (Iв–е). Хлорбромкарбен в реакции образует смесь двух азиридинов (Iв) и (Iг) в соотношении 1,4 к 1, а фторсодержащие карбены дают только по одному стереоизомеру (Iд) и (Iе) соответственно. Конфигурацию азиридинов (Iв) и (Iг) устанавливали по химическому сдвигу азиридинового протона, а азиридинов (Iд) и (Iе) — по константе спин-спинового взаимодействия J_{HF} . Химическим подтверждением строения азиридинов служит термическая изомеризация их в соответствующие имидоилгалогениды (IIa–д), гидролиз азиридинов в анилиды α -галогенфенилуксусных кислот (IIIa, б) ⁽¹⁾ и замещение атомов брома в азиридинах (Iв, е) на водород с помощью трибутиловогогидрида до 3-галоген-1,2-дифенилазиридинов (IVa, б). Строение азиридинов (IVa, б) установлено по спектрам п.м.р. Параметры спектра п.м.р. азиридина (IVa) совпадают с имеющимися в литературе ⁽²⁾. Конфигурация азиридина (IVб) подтверждается данными спектра п.м.р.: $J_{\text{HH}} = 4$ гц (цис), $J_{\text{HF}} = 2,4$ гц (транс). Поскольку замена галогена на водород с помощью трибутиловогогидрида происходит с сохранением конфигурации ⁽³⁾, то образование соединений (IVa) и (IVб) из азиридинов (Iв) и (Iе) соответственно подтверждает избранную конфигурацию последних:



Ia, X = Y = Cl

IIa, X = Y = Cl

Iб, X = Y = Br

IIб, X = Y = Br

Iв, X = Cl, Y = Br

IIв, X = Cl, Y = Br

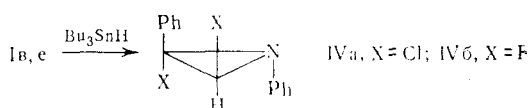
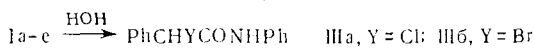
Iг, X = Br, Y = Cl

IIг, X = F, Y = Cl

Iд, X = F, Y = Cl

IIд, X = F, Y = Br

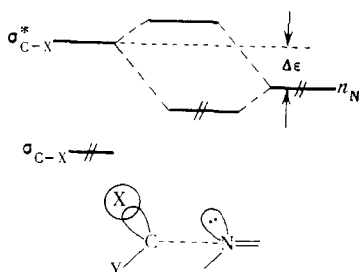
Iе, X = F, Y = Br



Таким образом, присоединение несимметричных дигалоккарбенов к C–N-связи происходит стереоселективно, а именно: в большем количестве образуется стереоизомер, содержащий более легкий атом галогена в син-положении к неподеленной электронной паре азота в азометине. Если

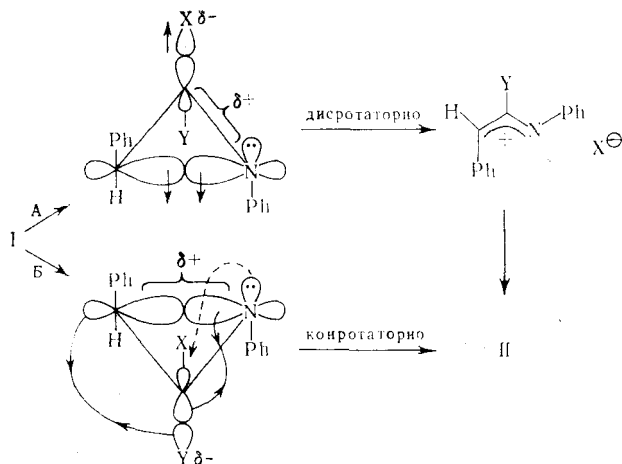
учесть, что хлоркарбен присоединяется к бензилиденанилину стереоселективно с образованием азиридина (IVa) ⁽²⁾, то заместители при карбеновом С-атоме по син-ориентации можно расположить в ряд: $F > Cl \gg Br > H$.

Отсюда следует, что ориентация карбена к бензилиденанилину определяется не пространственными, а электронными факторами. Приведенный ряд селективности отличается от такового для реакции карбенов с С—С-связью, в котором по син-ориентирующему влиянию к алкильной группе заместители располагаются в ряд: $Br \gg Cl > F > H$ ⁽⁴⁾. Стереоселективность присоединения дигалогкарбенов к бензилиденанилину появляется, возможно, вследствие связывающего взаимодействия в переходном состоянии неподеленной пары азота и разрыхляющей МО син-С—Х-связи (σ^*), как показано ниже. Из рассчитанных по данным фотоэлектронной и у.ф. спектроскопии ⁽⁵⁾ энергий σ_{C-X}^* МО и значения потенциала ионизации n_N -МО атома азота sp^2 -гибридизации ⁽⁶⁾ ($\sim 9,5$ эв) можно найти, что разность энергий ($\Delta\epsilon$, эв) n_N - и σ_{C-X}^* -МО увеличивается в ряду: $F(1,4) < Cl(3,6) < Br(3,8) < H(5,2)$.



Поскольку энергия взаимодействия рассматриваемых МО изменяется обратнопропорционально величине $\Delta\epsilon$, то син-ориентирующее влияние атома Х в том же ряду понижается. Подобные взаимодействия МО в ряду олефинов приводят к стабилизации в некоторых случаях цис-изомера в сравнении с транс-изомером ⁽⁷⁾.

При нагревании азиридинов (Ia—e) до 80—100° происходит 1,2-миграция галогена и раскрытие азиридинового цикла с образованием имидо-дигалогенидов. Для изомеризации азиридинов можно предложить два механизма. Путь А включает гетеролитическое разрушение связи углерод—галоген, дисротаторное раскрытие азиридиниевого катиона в азааллильный и координацию тесной ионной пары. По пути Б миграция галогена и разрушение С—N-связи происходят одновременно, без образования ионной пары.



По Вудварду—Гоффману этот процесс относится к ${}_o2_s+{}_o2_a$ реакции, и азиридиновое кольцо раскрывается конротаторно. Поскольку при дисротаторном раскрытии цикла (путь А) одна из фенильных групп движется вовнутрь, а при конротаторном (путь Б) обе группы движутся наружу, то второй путь стерически более предпочтителен. Оба пути изомеризации можно рассматривать как внутримолекулярные реакции соответственно S_N1 и S_N2 .

Изучение продуктов изомеризации и ее кинетики показывает, что по легкости миграции галогены располагаются в ряд: $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. Из сравнения скорости превращения азиридинов (Iв) и (Iг) следует, что атом брома, находящийся в син-положении к неподеленной электронной паре, мигрирует вдвое быстрее брома в анти-положении. Энтальпия активации для азиридина (Iг) меньше, а энтропия более отрицательна, чем для изомера (Iв), что свидетельствует о большем ионном характере переходного состояния в первом случае.

Т а б л и ц а 1

Кинетические данные термической изомеризации азиридинов

Азиридин	$k \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ (100°)	$k_{\text{отн}}^{100^\circ}$	$\Delta H^\ddagger$, ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$, э.е.
Ia	0,603	1	$25,4 \pm 0,3$	$-14,8 \pm 0,7$
Iб	15,2	25,2	$25,8 \pm 1,0$	$-7,2 \pm 2,6$
Iв	3,76	6,2	$28,0 \pm 0,4$	$-4,3 \pm 1,1$
Iг	8,56	14,2	$22,7 \pm 0,9$	$-16,7 \pm 2,5$
Iд	25,4	42,1	$24,9 \pm 0,1$	$-8,8 \pm 0,4$
Iе	1150	2510	$19,4 \pm 1,3$	$-15,3 \pm 4,0$

Как видно из данных табл. 1, скорость изомеризации и параметры активации зависят от природы не только мигрирующего галогена, но и другого галогена. При этом фтор в сравнении с хлором и бромом существенно облегчает миграцию соседнего галогена. Эти данные позволяют предположить, что син-галоген мигрирует по механизму А, а анти-галоген — по пути Б. Сумма скоростей изомеризации азиридинов (Iв) и (Iг) ($k_{\text{отн}} 20,4$) близка к скорости изомеризации азиридина (Iб) ($k_{\text{отн}} 25,2$), что согласуется с предположением о двух путях изомеризации в азиридине (Iб) для син- и анти-атомов брома. Из сопоставления скоростей изомеризации азиридинов (Iа, в—е) следует, что в первом (Iа) син-хлор мигрирует почти на порядок быстрее анти-хлора. Этот вывод подтверждается тем, что энтропии активации азиридинов (Iа) и (Iг) близки между собой.

Экспериментальная часть

Гем-дигалоген-1,2-дифенилазиридины (Iа—е) получали при взаимодействии дигалокарбенов, генерируемых из соответствующих галоформов и трет.-бутилата калия, с бензилиденанилином в растворе гексана при 0° по методике, аналогичной (¹). Азиридины (Iа, б) описаны раньше (¹). Ниже указаны выходы и температуры плавления остальных азиридинов: (Iв)+(Iг) 58%, 94° ; (Iд) 30%, 60° ; (Iе) 55%, 54° . Азиридин (Iв) далее был выделен из смеси (Iв)+(Iг) в чистом виде путем кристаллизации из гексана с эфиром (1:1).

В и.-к. спектрах азиридинов (Iа—е), кроме характеристических полос фенильных групп имеется интенсивная полоса около 1410^{-1} , использованная при изучении кинетики изомеризации азиридинов в тетрахлоэтилене. Спектры п.м.р. азиридинов содержат сигналы ароматических протонов и сигналы протонов трехчленного цикла. Ниже перечислены химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия азиридиновых прото-

нов δ , м.д. (гц): (Ia) 3,58; (16) 3,58; (Iв) 3,64; (Iг) 3,50; (Id) 3,51 д (J 4,5); (Ie) 3,57 д (J 4,4); (IVa) 3,26 д (J 5), 4,38 д (J 5); (IVб) 3,20 к (J_1 2,4, J_2 4), 5,10 к (J_3 78, J_2 4).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
28 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Р. Костилов, А. Ф. Хлебников, К. А. Оглоблин, Журн. орг. хим., т. 9, 2346 (1973); Р. Р. Костилов, А. Ф. Хлебников, К. А. Оглоблин, там же, т. 11, 585 (1975).
² J. A. Deyrup, R. B. Greenwald, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 4538 (1965). ³ T. Ando, F. Namigata et al., J. Am. Chem. Soc., v. 89, 5719 (1967). ⁴ G. L. Closs, R. A. Moss, J. J. Coyle, J. Am. Chem. Soc., v. 84, 4985 (1962); Carbenes, Ed. M. Jones, R. A. Moss, v. 1, N. Y., 1973, p. 252. ⁵ А. Бейкер, Д. Беттеридж, Фотоэлектронная спектроскопия, М., «Мир», 1975, стр. 82; О. В. Свердлов, Электронные спектры в органической химии, Л., «Химия», 1973, стр. 105; J. Doucet, R. Gilbert et al., J. Chem. Phys., v. 62, 336 (1975).
⁶ В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др., Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону, М., Изд. АН СССР, 1962.