

И. В. СМЕРНОВ-ЗАМКОВ и Е. А. ШИЛОВ

О ПРОСТРАНСТВЕННОМ НАПРАВЛЕНИИ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО КРАТНЫМ СВЯЗЯМ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 3 VI 1949)

Реакции присоединения у непредельных соединений могут идти, как известно, по *цис*- или по *транс*-схеме, что приводит к возможности образования соответствующих стереоизомеров. Вопрос о причинах, которые определяют течение реакции в одном или в другом направлении, до сих пор еще не разрешен. Известны только некоторые эмпирические правила ⁽¹⁾ и неудовлетворительные или недостаточные гипотезы ⁽²⁾.

Мы вводим в этой статье предположение, что пространственное направление присоединения определяется условиями образования переходного комплекса в момент реакции. Руководясь этим постулатом, мы исследовали реакцию присоединения на случай соединения диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты и бромистого водорода.

Предварительно было установлено, что броммалеиновый и бромфумаровый эфиры устойчивы и не переходят один в другой при действии HBr. Бромистый водород с бромфумаровым эфиром реагирует трудно, а к броммалеиновому эфиру присоединяется, но не очень быстро, образуя мезо-дибромантарный эфир. Мы рассматриваем оба изомерные эфира как непосредственные продукты реакции присоединения. Дибромантарный эфир считаем вторичным продуктом, образовавшимся из *цис*-изомера, и при составлении баланса первичных продуктов реакции причисляем дибромид к *цис*-изомеру. Результаты продуктов реакции причисляем дибромид к *цис*-изомеру. Результаты нескольких препаративных опытов по присоединению бромистого водорода собраны в табл. 1, из которой видно, что направление реакции присоединения зависит от природы растворителя и от присутствия некоторых добавок.

В ледяной уксусной кислоте, в гексане, в нитрометане и без растворителя реакция дает броммалеиновый и бромфумаровый эфиры приблизительно поровну. В бензоле получается больше 90% *транс*-изомера. Концентрация и температура во время реакции не имеют, по нашим наблюдениям, существенного значения для стереонаправления реакции. Добавка перекисей и антиоксидантов не дает заметного эффекта. При добавке бромистого лития или бромной ртути направление реакции значительно сдвигается в сторону *транс*-продукта. К этим препаративным данным мы присоединили кинетические измерения, важнейшие результаты которых представлены кривыми рис. 1. Можно видеть, что реакция в бензоле идет быстрее, чем в уксусной кислоте, а в гексане значительно быстрее, чем в бензоле.

При расчислении опытных значений оказывается, что скорость реакции присоединения подчиняется уравнению третьего порядка:

$$-\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = kA[\text{HBr}]^2, \quad (1)$$

где A — концентрация ацетилендикарбонового эфира.

Уравнение (1) относится, очевидно, и к реакциям цис- и транс-присоединения в отдельности, потому что только в этом случае возможен третий порядок в суммарной реакции. Значения константы k равны: для раствора в ледяной уксусной кислоте 0,21 (при 20°), в бензоле 1,86 (при 20°), в гексане 5200 (при 0°) (единицы г-мол /л/ мин.).

В присутствии бромистого лития скорость реакции возрастает (рис. 1), а концентрация бромистого водорода появляется в кинетическом уравнении в первой степени. Кинетические данные хорошо описываются уравнением

$$-\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k' A [\text{HBr}] [\text{Br}^-], \quad (2)$$

Таблица 1

A* в г	Взято в реакцию				Найдено в % теории					Соотношение	
	Растворитель		Добавка		А	транс-	цис-	дибромид	сумма бромидов	транс-%	цис-%
	название	г	название	г							
7,1	—	—	—	—	18	39	29	14	82	47	53
7,1	бензол	20	—	—	11,4	50,4	4,5	—	54,9	91,8	8,2
7,1	гексан	40	—	—	44	22	16	—	38	58	42
11,0	»	150	—	—	18,2	44,9	19,7	10,6	75,2	60	40
14,2	»	76	перекись ацетила	0,6	22,5	26,6	19,3	16,2	62,1	43	57
7,1	нитрометан	15	—	—	—	38	20,7	20	78,7	48	52
14,2	лед. уксусная кислота	18	перекись ацетила	0,6	—	31	8	23	62	50	50
14,2	то же	18	дифенил-амин	0,5	7,7	35	33,6	5	73,6	48	52
14,2	»	18	гидрохинон	0,5	2	33,5	32,7	—	71,2	54	46
7,1	»	6	уксусный ангидрид	10	12,3	29,4	31,8	—	61,2	48	52
7,1	»	15	LiBr	4,4	2,8	55,8	9	—	64,8	86,1	13,9
12,2	»	18	HgBr ₂	3	—	60	7	12	79	76	24

* А — диметилый эфир ацетилендикарбоновой кислоты.

где $k' = 0,91$ (при 20°). Перекиси и антиоксиданты не влияют на скорость реакции, как не влияют и на относительный выход стереоизомерных продуктов присоединения (см. выше). Отсюда исключается возможность перекисного механизма в исследуемой реакции. Некоторые добавки производят значительное действие. Уксусный ангидрид сильно замедляет реакцию, вода в большой концентрации замедляет реакцию, в малой — ускоряет (рис. 1).

Результаты наших опытов можно истолковать следующим образом. Реакция присоединения идет в две стадии. Сначала образуется комплексное соединение* между непредельным эфиром и HBr. В следующей стадии образовавшийся комплекс реагирует с другой молекулой HBr или с бромид-ионом. Первая стадия реакции определяет концентрацию

* Структура этого комплекса в настоящее время дискуссионна⁽³⁾. Мы склонны рассматривать его как π-комплекс.

комплекса в растворе, от второй (более медленной) зависит порядок и суммарная скорость реакции. Электрические заряды в первоначальном комплексе распределяются в присутствии бромид-иона приблизительно так, как представлено формулой I схемы (1). Отрицательные группы, например, бромид-ион, естественно будут стремиться подойти к положительному атому углерода в зоне, наиболее удаленной от $\text{Br}^{\delta-}$, т. е. в положении транс:

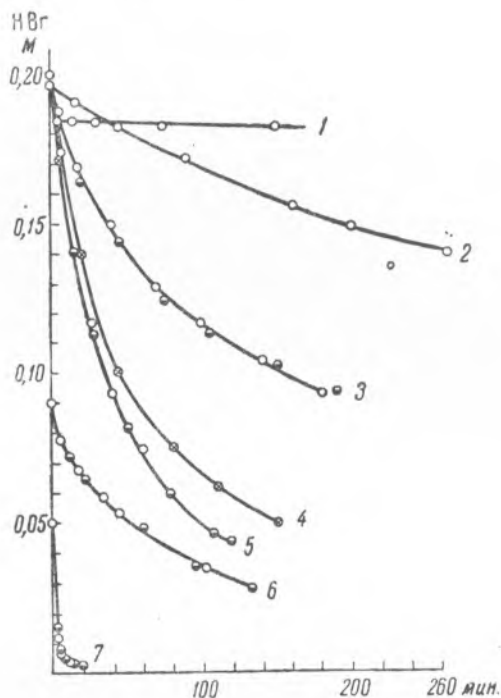
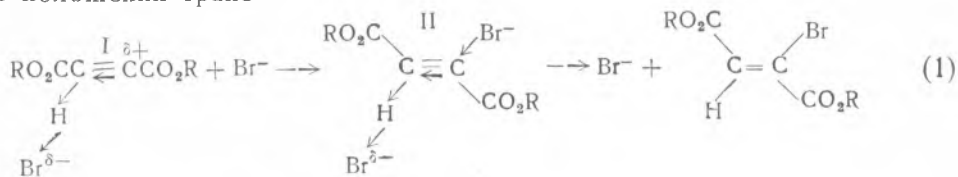
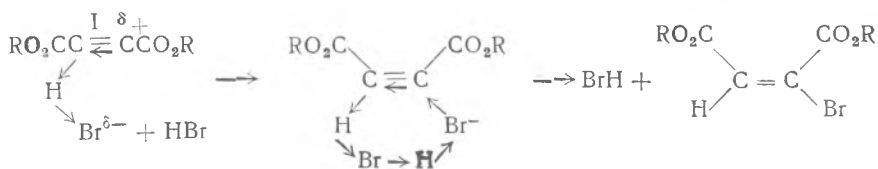


Рис. 1. Скорость присоединения HBr . В опытах 1—5 растворитель — безводная уксусная кислота, в опыте 6 — бензол, 7 — гексан. Добавки: 1 — уксусный ангидрид (0,5 M), 2 — H_2O (2 M), 4 — H_2O (0,1 M), 5 — LiBr (0,16 M), 3, 5 и 7 — без добавок. Температура: опыты 1—6 20° , 7 0°

Молекула HBr может реагировать с комплексом I подобно Br^- , но, очевидно, менее энергично, потому что образованию активного комплекса противодействует электростатическое отталкивание ее протона.

С другой стороны, в виду того что у молекулы HBr (или у ее сольвата) имеется положительный центр, для HBr открывается возможность подойти к комплексу I со стороны его отрицательного конца, и тогда присоединение пройдет по цис-направлению:



Предлагаемая гипотеза может объяснить различные явления, наблюдаемые при присоединении HBr к ацетилендикарбонному эфиру.

Влияние природы растворителей и добавок связано, надо думать, с их способностью к образованию комплексов с HBr . Более или менее прочная связь молекул HBr и растворителя ведет к уменьшению концентрации комплекса I. Полярные свойства образовавшегося сольвата могут, наоборот, быть причиной ускорения реакции во второй стадии.

Приведенные соображения имеют, мы думаем, общее значение и могут быть приложены к другим реакциям присоединения (а по правилу общего переходного комплекса и к реакциям отщепления). Для транс-присоединения наша схема близка к современным электронным теориям⁽⁴⁾. Схема цис-присоединения отвечает представлениям о кольчатых переходных комплексах⁽⁵⁾.

Опытные данные. Диметиловый эфир ацетилендикарбонной кислоты был получен из ацетилендикарбонной кислоты⁽⁶⁾ путем этерификации метиловым спиртом в присутствии конц. серной кислоты⁽⁷⁾. Т. кип. 84° при 10 мм; $n_D^{25} = 1,4369$. Броммалеиновый эфир был приготовлен из броммалеинового ангидрида и метанола⁽⁸⁾; т. кип. $103-103,5^\circ$ при 8 мм; $n_D^{25} = 1,4861$. Бромфумаровый эфир выделялся из продуктов присоединения бромистого водорода к ацетилендикарбонному эфиру. При фракционированной разгонке собиралась фракция 115° при 9 мм (или 109° при 5 мм); т. пл. $27,5^\circ$; $n_D^{25} = 1,4935$. Мезо-дибромантарный эфир, выделенный из продуктов реакции, идентифицирован по т. пл. 63° ⁽⁹⁾ и по аналитическим данным.

Растворы ацетилендикарбонного эфира обрабатывались бромистым водородом в предварительно эвакуированной колбе при разных температурных режимах. По окончании реакции содержимое колбы обрабатывалось водой и после просушки над бромистым кальцием подвергалось фракционированной перегонке в вакууме на колонке типа Подбельняка. Состав фракций определялся по показателю преломления с помощью интерполяционных прямых. Если в смеси имелись дибромиды, их содержание находилось путем аналитического определения содержания брома.

В кинетических опытах смешивались растворы HBr и ацетилендикарбонного эфира одинаковой концентрации в специальном приборе целиком из стекла, под защитой от действия влаги воздуха. Пробы, отобранные с помощью припаянной пипетки на 1 мл, выливались в воду, и полученный раствор бромистого водорода титровался по Фольгарду с помощью бескрановых микробюреток в присутствии октилового спирта⁽¹⁰⁾. Когда реакция велась в бензольном растворе, бромистый водород определялся щелочным титрованием.

Институт органической химии
Академии наук УССР

Поступило
7 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Гольдшмидт, *Стереохимия*, 1940, стр. 102. ² B. Ott u. R. Schröter, *Ber.*, **60**, 624 (1927); E. Ott u. K. Paskendorff, *Ber.*, **64**, 1324 (1931); S. Kato, *Chem. Zbl.*, **11**, 1127 (1932); A. Michael, *Journ. Org. Chem.*, **4**, 128 (1939). ³ J. Roberts and G. Kimball, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **59**, 347 (1937); M. Dewar, *Journ. Chem. Soc.*, 406 (1946); Ch. Price, *Mechanisms of Reactions of Carbon — Carbon Double Bonds*, 1946; Е. Широв, Сообщ. о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, в. 2, 36 (1947). ⁴ L. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, 1940, p. 147. ⁵ Е. Широв, *ДАН*, **18**, 643 (1938). ⁶ *Organic Syntheses*, **18**, 3 (1938). ⁷ Ch. Moureu et J. Bongrand, *Ann. de chim. et de phys.*, (9), **14**, 11 (1920). ⁸ K. V. Auwers u. L. Hargreaves, *Ber.*, **62**, 1678 (1923). ⁹ H. Ing and W. Perkin, *Journ. Chem. Soc.*, **125**, 1823 (1924). ¹⁰ Е. Широв, *Ж. анал. химии*, **3**, 232 (1948).