

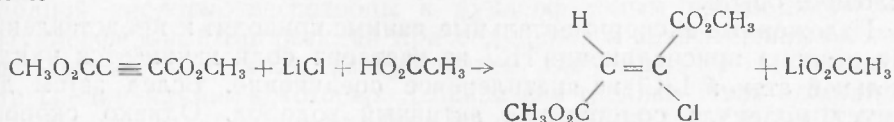
Действительный член АН УССР Е. А. ШИЛОВ и А. Е. ШИЛОВ

### НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ К НЕКОТОРЫМ АЦЕТИЛЕНОВЫМ ПРОИЗВОДНЫМ

Изучая кинетику присоединения хлористого водорода к диметилловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты, мы нашли, что растворы хлористого лития в ледяной уксусной кислоте способны образовывать продукты присоединения HCl, причем эта реакция идет быстрее, чем с растворами самого HCl, при одинаковой концентрации реагентов и прочих равных условиях.

Это отношение представлено на рис. 1, где показано падение титра хлорида (C) в равномолекулярной смеси с ацетилендикарбоновым эфиром при 30°.

Препаративными опытами было доказано, что в результате реакции образуется хлорфумаровый эфир, который неспособен присоединять HCl в тех же условиях. Реакция с LiCl идет, следовательно, по уравнению



Кинетические измерения показали, что присоединение HCl из раствора LiCl в уксусной кислоте подчиняется уравнению

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 AC, \quad (1)$$

где A — концентрация ацетилендикарбонового эфира и C — концентрация хлорида;  $k_2$  равно  $3,4 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup> при 30° и  $26 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup> при 50°. Со свободным хлористым водородом реакция идет тоже по второму порядку, но  $k_2$  при 30° равно  $0,9 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>.

Когда в растворе находятся вместе LiCl и HCl, они реагируют с ацетиленовым эфиром независимо друг от друга. Действительно, как видно на рис. 2, опытные точки титра смеси хорошо располагаются на теоретической кривой, вычисленной из уравнения

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 A [\text{LiCl}] + k_2 A [\text{HCl}] \quad (2)$$

с помощью только что приведенных значений констант  $k_2$ .

Другие сильные кислоты, в частности трихлоруксусная кислота в концентрации 0,65 M, тоже не влияют на скорость реакции с LiCl. Добавка воды до 5% несколько (в 1,5 раза) ускоряет реакцию присоединения.



Нуклеофильная природа реакции присоединения  $\text{HCl}$  из растворов хлористых солей находит подтверждение в кинетических опытах для некоторых аналогичных реакций. Мы нашли, в частности, что замена группы  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$  на  $\text{H}$  или на  $\text{C}_6\text{H}_5$  приводит к замедлению присоединения галогеноводородов.

Как показывает рис. 3, исследованные эфиры располагаются по скорости присоединения  $\text{HJ}$  из раствора  $\text{KJ}$  в 80% уксусной кислоте в ряд:  $\text{H}_3\text{CO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3 > \text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$ .

Реакция метилпропиолата с  $\text{KJ}$  идет в 70 раз медленнее, чем с ацетилендикарбонным эфиром, а фенолпропионат почти вовсе не реагирует с  $\text{KJ}$  в тех же условиях. Следовательно, устранение отрицательных групп ведет к замедлению присоединения. Между тем для электрофильного механизма присоединения наблюдается, как известно, обратный эффект (1).

Аналогичным образом надо истолковать различную реактивность ацетилендикарбонной кислоты и ее солей. При электрофильной атаке ионы непредельных кислот активнее, чем свободные кислоты. При нуклеофильной атаке состояние иона затрудняет реакцию, сообщая ненасыщенной системе дополнительное электронное давление. В связи с этим понятно, что, как отмечено выше, соли ацетилендикарбонной кислоты, в отличие от свободной кислоты, неспособны к нуклеофильным присоединениям.

Нуклеофильный тип реакции присоединения к ненасыщенным молекулам сравнительно мало распространен. Он ограничен по большей части соединениями, в которых двойная или тройная связь находится под влиянием сильных акцепторных групп ( $\text{COR}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$ ,  $\text{CF}_3$ ) и которые подвергаются действию сильных нуклеофильных агентов, таких, как  $\text{RMgCl}$ ,  $\text{NaOCH}_3$ ,  $\text{KCN}$  (2).

В нашей работе впервые, повидимому, наблюдается чистая анионидная реакция для таких слабых нуклеофильных агентов, как хлор-ион. Мы думаем, что электрофильный характер диметилового эфира ацетилендикарбонной кислоты связан не только с влиянием двух отрицательных групп  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ , но и со свойствами атома углерода при тройной связи, более электрофильного, чем при связи двойной.

### Экспериментальные данные

Диметиловый эфир ацетилендикарбонной кислоты получен из свободной ацетилендикарбонной кислоты и метанола (3) в присутствии серной кислоты. Т. кип.  $75^\circ$  при 6 мм рт. ст. Метилловый эфир пропиоловой кислоты синтезирован из пропиоловой кислоты, полученной декарбоксилированием монокальевой соли ацетилендикарбонной кислоты (4). После перегонки при атмосферном давлении эфир имел т. кип.  $99,7-100,7^\circ$ . Метилловый эфир фенолпропиоловой кислоты очищался перегонкой, т. кип.  $107^\circ$  при 8 мм рт. ст., т. пл.  $26-27^\circ$ .

Кинетические опыты проводились в термостате при  $30$  и  $50^\circ$  ( $\pm 0,05^\circ$ ). В смесях определялся хлор-ион аргентометрическим титрованием в малых объемах в присутствии октилового спирта (5). В случае содержания летучего хлористого водорода первоначальная смесь раз-

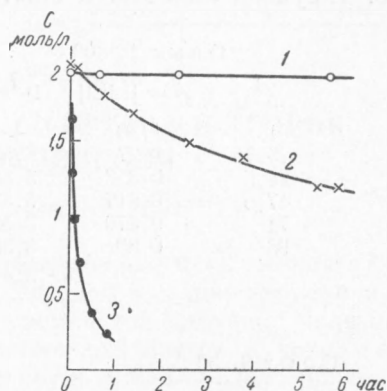


Рис. 3. Присоединение  $\text{HJ}$  из растворов  $\text{KJ}$  в 80% уксусной кислоте при  $50^\circ$ . 1 — метилловый эфир фенолпропиоловой кислоты, 2 — метилловый эфир пропиоловой кислоты, 3 — диметиловый эфир ацетилендикарбонной кислоты

ливалась по ампулам объемом около 2 мл каждая. Запаянные ампулы взвешивались и оставлялись в термостате. Для определения хлорида ампулы разбивались под водой, и раствор анализировался по общему методу.

Данные нескольких опытов приводятся в следующих таблицах.  $A$  обозначает концентрацию ацетилендикарбонового эфира (моль/л). Время дано в часах или в минутах, но константа  $k_2$  всегда вычислена для единиц минута, моль/л. В опытах 1, 2, 3, 4 растворитель — безводная уксусная кислота, в опыте 5 — 80% уксусная кислота.

Опыт 1. 30°			Опыт 2. 50°		
$t$ часы	$A = [\text{LiCl}]$	$10^4 k_2$	$t$ часы	$A = [\text{LiCl}]$	$10^4 k_2$
1	1,50	—	0	1,731	—
5,75	1,27	3,53	0,96	1,324	29
24,5	0,858	3,38	1,93	1,103	29
47,5	0,617	3,33	2,9	0,928	29
71	0,479	3,33	4,0	0,805	28
96	0,39	3,30	5,13	0,707	27
		3,4			28

Опыт 3. 50°				Опыт 4. 30°			Опыт 5. 50°		
$t$ часы	$A$	$[\text{LiCl}]$	$10^4 k_2$	$t$ часы	$A = [\text{HCl}]$	$10^4 k_2$	$t$ минута	$A = [\text{KJ}]$	$k_2$
0	1,91	0,91	—	0	1,45	—	1	0,170	—
1	1,64	0,64	29	17	1,25	1,02	3	0,138	0,69
2,2	1,47	0,47	25	36	1,08	0,93	5	0,115	0,70
2,95	1,39	0,39	25	54	0,95	0,88	7	0,100	0,69
			26	120	0,73	0,89	11	0,077	0,71
						0,9	16	0,061	0,67
							21	0,052	0,67
							26	0,044	0,67
							31	0,038	0,68
							41	0,029	0,71
									0,69

Институт органической химии  
Академии наук УССР

Поступило  
5 VI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> C. Ingold, E. Ingold, J. Chem. Soc., 2354 (1931); P. de la Mare, Quart. Rev., 3, 126 (1949). <sup>2</sup> E. Alexander, Principles of Ionic Organic Reactions, 1950, p. 146. <sup>3</sup> И. В. Смирнов-Замков, Е. А. Шилов, ДАН, 67, 671 (1949). <sup>4</sup> E. Vandrowsky, Ber., 15, 2698 (1882). <sup>5</sup> Е. Шилов, Ж. анал. хим., 3, 232 (1948); Укр. хим. ж., 18, 575 (1952).