

$C_9H_6F_3NO_2$. Вычислено, %: С 49.77; Н 2.79; F 26.25; N 6.45.

1,3-Бензоксазолин-2-он (V). Раствор 2-фторбензоксазола в ацетонитриле оставили на воздухе при 20 °С в течение 48 ч. Затем растворитель упарили в вакууме при 0.02 мм рт.ст. В остатке — масло, которое после обработки гексаном затвердевает. Т.пл. 130 °С (из гексана), по литературным данным, т.пл. 137—139 °С [15]. Спектр ЯМР 1H (м.д., DMSO- d^6): 7.04–7.29 м (4H, аромат.Н), 11.62 уш.с (1H, NH). MS (m/z , %): 135 (M^+ , 100).

РЕЗЮМЕ. Показано, що взаємодія 2,2'-біс(1,3-бензоксазоліл)дисульфиду з трьома мольними еквівалентами хлору в присутності надлишку фториду калію в якості фторуєчого агенту приводить до утворення 2,2'-біс(1,3-бензоксазоліл)дифторсульфурану, тетрафториду сірки та 2-фторо-1,3-бензоксазолу.

SUMMARY. It was shown, that the reaction of 2,2'-bis(benzoxazolyl) disulfide with three molar equivalents of chlorine in the presence of excess of potassium fluoride as a fluorinating agent, leads to the formation of 2,2'-bis(benzoxazolyl) difluorosulfurane, sulfur tetrafluoride, and 2-fluorobenzoxazole.

1. *Markovsky L., Pashinnik V.* // Rev. on Heteroatom Chem. -1989. -2. -P. 112—151.

2. *Hudlicky M.* // Fluorination with Diethylaminosulfur Trifluoride and Related Aminofluorosulfuranes. Organic Reactions. -New York: John Wiley & Sons, Inc., 1988. -P. 513—637.
3. *Markovsky L.N., Pashinnik V.E.* // New Fluorination Agents in Organic Synthesis / Eds. L.S. German, S.V. Semskov. -Springer Verlag: Berlin, 1989. -P. 254—271.
4. *Pashinnik V.E., Martyniuk E.G., Tabachuk M.R. et al.* // Synth. Commun. -2003. -33, № 14. -P. 2505—2509.
5. *Muetterties E.L., Phillips W.D.* // J. Amer. Chem. Soc. -1959. -81, № 5. -P. 1084—1088.
6. *Watanabe Y., Mukaiyama T.* // Chem. Lett. -1978. -4. -P. 349—352.
7. *Denney D.B., Denney D.Z., Hsu Y.F.* // J. Amer. Chem. Soc. -1973. -95, № 12. -P. 4064, 4065.
8. *Seel F., Gombler W.* // Angew. Chem. -1969. -81, № 20. -P. 789, 790.
9. *Gombler W., Budenz R.* // J. Fluor. Chem. -1976. -7, № 1—3. -P. 115—122.
10. *Seel F.* // Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. -1974. -16. -P. 297—333.
11. *Syvet R.G.* // Inorg. Chem. -1999. -38, № 21. -P. 4784—4788.
12. *Wessel J., Behrens U., Lork E., Watson P.G. et al.* // Inorg. Chem. -1999. -38, № 21. -P. 4789—4794.
13. *Darragh J.I., Hossain S.F., Sharp D.W.A.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1975. -№ 3. -P. 218—221.
14. *Hetzheim A., Schlaak G., Kerstan C.* // Pharmazie. -1987. -42, № 2. -P. 80—82.
15. *Chetmicki, S.* // Chem. Ber. -1887. -20. -P. 177—179.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 02.04.2004

УДК 547.541.127/128

В.А. Савелова, И.А. Белоусова, Ю.С. Симаненко, Л.Н. Вахитова, Б.В. Панченко

КАТАЛИЗ 1,4-ДИАЗАБИЦИКЛО[2,2,2]ОКТАНОМ И ЕГО СМЕСЬЮ С ПИРИДИН-N-ОКСИДОМ РЕАКЦИИ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С 4-ТОЛУОЛСУЛЬФОХЛОРИДОМ

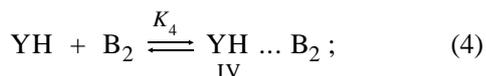
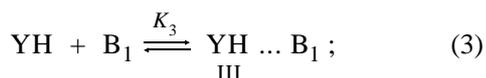
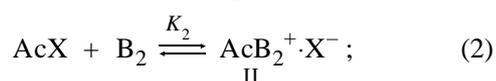
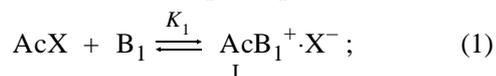
Установлено отсутствие синергического эффекта каталитической пары 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан—пиридин-N-оксид в реакции 2-(4-диметиламинофенилазо)бензойной кислоты с 4-толуолсульфохлоридом (диоксан, 250 °С). На этом основании сделано заключение о нецелесообразности использования данной каталитической пары в практическом ацилировании, так как 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан сам обеспечивает эффективный комбинированный нуклеофильно-общесосновный механизм катализа.

Для катализа органическими основаниями процессов нуклеофильного замещения в неводных средах до недавнего времени были известны только два механизма — нуклеофильный и общесосновный [1]. В серии исследований, выполненных нами в последние годы и посвященных

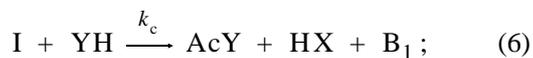
изучению каталитических эффектов смесей двух органических оснований в процессах ацильного переноса, доказан третий механизм — комбинированный нуклеофильно-общесосновный [2—7]. Этот механизм, представляющий собой симбиоз указанных выше классических механизмов

© В.А. Савелова, И.А. Белоусова, Ю.С. Симаненко, Л.Н. Вахитова, Б.В. Панченко, 2005

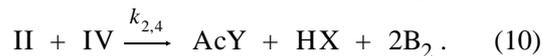
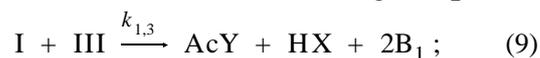
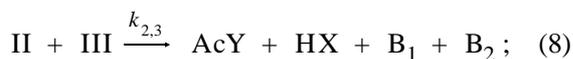
мов, как правило, отличается значительно более высокой эффективностью по сравнению с каждым из них (явление синергизма) и реализуется при использовании такой пары катализаторов, один из которых является ярко выраженным "нуклеофилом", а второй — ярко выраженным "основанием". При доказательстве данного механизма нами использована, в основном, каталитическая пара пиридин-N-оксид—триэтиламин в процессах ацилирования фенолов и карбоновых кислот галогенангидридами карбоновых, сульфоновых кислот и органических кислот фосфора в апротонной среде. В этой паре пиридин-N-оксид (B_1) активирует электрофильный субстрат (AcX) как нуклеофильный катализатор (равновесие (1)), а триэтиламин (B_2) активирует нуклеофильный реагент YH как общесосновный катализатор (равновесие (4)). Роль процессов активации субстрата триэтиламином по нуклеофильному механизму (равновесие (2)), а также активации нуклеофильного реагента пиридин-N-оксидом по общесосновному механизму (равновесие (3)) пренебрежимо мала:



Синергизм смеси оснований B_1 и B_2 в системе пиридин-N-оксид—триэтиламин является следствием того, что скорость реакции (5) существенно выше, чем суммарная скорость взаимодействия комплекса I с неактивированным нуклеофильным реагентом YH — классический нуклеофильный катализ (6) — и комплекса IV с неактивированным субстратом AcX — классический общесосновный катализ (7):



В общем случае наряду с указанными маршрутами в суммарную скорость образования продукта AcY могут вносить вклады скорости следующих процессов:



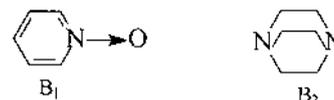
Процессы (5) и (8) описывают реакцию между комплексами, образованными различными основаниями B_1 и B_2 . Следовательно, они могут быть реализованы только при использовании смеси оснований и потому ответственны за увеличение (синергизм) или уменьшение скорости (антагонизм) относительно аддитивной величины. Процессы (9) и (10) описывают реакции между комплексами, образованными одним и тем же основанием — B_1 или B_2 соответственно. Таким образом, в общем случае эффект синергизма, выраженный в "единицах" эффективной константы скорости псевдопервого порядка по убыли реагента, находящегося в недостатке ($\Delta k^{\text{эф}}, c^{-1}$), будет равен [2]:

$$\Delta k^{\text{эф}} = k_{1,4}^{\text{эф}} + k_{2,3}^{\text{эф}} = k^{\text{эф}} - (k_c^{\text{эф}} + k_b^{\text{эф}} + k_{1,3}^{\text{эф}} + k_{2,4}^{\text{эф}}), \quad (11)$$

где $k^{\text{эф}}, c^{-1}$ — эффективная константа скорости псевдопервого порядка в присутствии смеси оснований B_1 и B_2 ; $k_{1,3}^{\text{эф}}, k_{1,4}^{\text{эф}}, k_{2,3}^{\text{эф}}, k_{2,4}^{\text{эф}}, k_c^{\text{эф}}$ и $k_b^{\text{эф}}$ — эффективные константы скорости, c^{-1} индивидуальных маршрутов (5)—(10) в тех же концентрационных условиях.

Результат действия смеси двух оснований в принципе легко рассчитать, если известны термодинамические (для (1)—(4)) и кинетические (для (5)—(10)) характеристики процессов. Однако независимое измерение этих величин возможно, как правило, в редких, а зачастую в исключительных случаях.

В настоящей работе поставлена задача исследовать каталитический эффект смеси таких оснований, в которой в отличие от системы пиридин-N-оксид—триэтиламин *a priori* можно ожидать помимо маршрута (5) вклада других кинетически значимых взаимодействий. В этом плане представляет интерес смесь пиридин-N-оксида (B_1) с 1,4-диазабицикло[2,2,2]октаном (B_2):

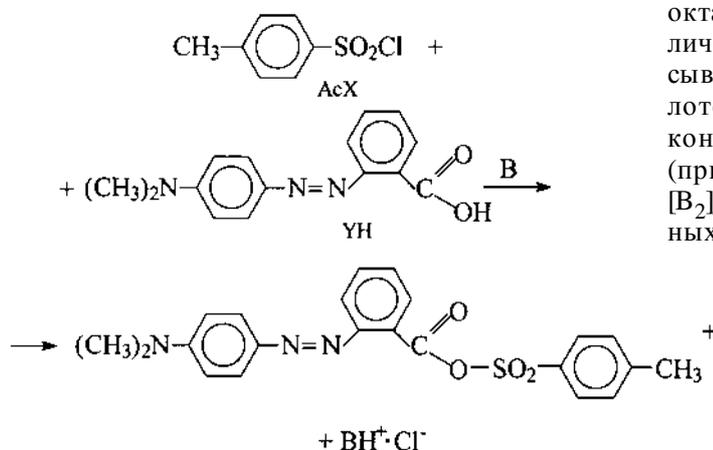


Известно, что аналогично триэтилмину 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан является эффектив-

ным общесновным катализатором [8], но в отличие от него может быть и эффективным нуклеофильным катализатором, в частности, в процессах ацилирования галогенангидридами арилсульфоокислот [9].

Применение триэтиламина в качестве общего основания для практических целей, в том числе в гетерополиконденсации, ограничено из-за побочных реакций при повышении температуры [10]. Поэтому на практике нередко используется также 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан [11], который по своей основности ($pK_a^{H_2O}$ 8.8) близок к триэтилмину ($pK_a^{H_2O}$ 10.65).

Каталитический эффект смеси оснований B_1 и B_2 изучен в настоящей работе на примере реакции 2-(4'-диметиламинофенилазо)бензойной кислоты (YH) с 4-толуолсульфохлоридом (AcX) в диоксане при 25 °C:



Скорость реакции изучали при следующих соотношениях начальных концентраций реагентов и катализаторов: $[\text{YH}]_0 \ll [\text{B}]_0$ и $[\text{YH}]_0 \ll [\text{AcX}]_0$, при этом соотношение между $[\text{B}]_0$ и $[\text{AcX}]_0$ варьировалось от избытка до недостатка одного из них.

В присутствии индивидуальных катализаторов B_1 и B_2 возможна реализация химических стадий (6) и (7), а также (9) и (10) в исследуемых концентрационных условиях.

Ранее [6] было установлено, что скорость процессов (6) и (9), в которых как субстрат (AcX), так и реагент (YH) активированы пиридин-N-оксидом (B_1), в диоксане настолько низка, что ее не удается измерить в соответствующем концентрационном режиме. Причина этого явления со-

стоит в том, что в реакциях очень слабых нуклеофилов (карбоновые кислоты, фенолы, спирты, вода и др.) только нуклеофильной активации субстрата (уравнение (1)) недостаточно для заметного снижения энергетического барьера; необходима также мощная общесновная активация нуклеофильного реагента (уравнение (3)) [2, 3, 5—7]. Однако в процессе (6) она вообще отсутствует, а в комплексе пиридин-N-оксида с кислотой YH (III) не обеспечивает эффективного переноса протона ни в исходном ($K_3 = 0.9$ л/моль [3]), ни в переходном состоянии реакции (9) из-за низкой основности катализатора B_1^* . Таким образом, вкладом процессов $k_c^{\text{эф}}$ и $k_{1,3}^{\text{эф}}$ в общую скорость реакции можно пренебречь [6].

Скорость взаимодействия 4-толуолсульфохлорида с кислотой YH в присутствии существенно более основного 1,4-диазабицикло[2,2,2]октана (B_2) достаточно высока и изучена в различных концентрационных режимах. Она описывается уравнением первого порядка по кислоте YH. Условия эксперимента и эффективные константы скорости первого порядка $k^{\text{эф}}$, с^{-1} (при фиксированных концентрациях $[\text{AcX}]_0$ или $[\text{B}_2]_0$) представлены в таблице. Анализ этих данных построен на предположении, что процесс рования осуществляется по параллельным ам (7) и (10):

$$k^{\text{эф}} = k_B^{\text{эф}} + k_{2,4}^{\text{эф}}, \quad (12)$$

$$k_B^{\text{эф}} = k_E[\text{AcX}] \cdot \alpha; \quad (13)$$

$$k_{2,4}^{\text{эф}} = k_{2,4}[\text{II}] \cdot \alpha. \quad (14)$$

Здесь kT и $k_{2,4}$, л/(моль·с) — константы скорости бимолекулярных процессов (7) и (10); $[\text{AcX}]$ и $[\text{II}]$, моль/л — равновесные концентрации ацилирующего агента и ациламмониевого интермедиата II, α — доля комплекса IV ($[\text{YH}] = [\text{YH}]_0 \cdot \alpha$).

Величины $[\text{AcX}]$ и $[\text{II}]$ можно найти путем решения уравнения (15) относительно соответствующего неизвестного

$$K_2 = \frac{[\text{II}]}{[\text{AcX}][\text{B}_2]}, \quad (15)$$

где $[\text{AcX}] = [\text{AcX}]_0 - [\text{II}]$; $[\text{B}_2] = [\text{B}_2]_0 - [\text{II}]$, а величину α — по уравнению:

* Можно предположить, что по этой же причине будет незначительной и скорость реакции (8) между комплексами II и III в присутствии смеси катализаторов.

Результаты анализа кинетических данных для реакции 2-(4'-диметиламинофенилазо)бензойной кислоты с 4-толуолсульфохлоридом в присутствии 1,4-дизабицикло-[2,2,2]октана в диоксане при 25 °С

Серия	[AcX] ₀ ·10 ³	[B ₂] ₀ ·10 ³	k ^{эф} ·10 ²	[AcX]·10 ³	[II]·10 ⁴	α	k _B , л/(моль·с)	β, %	γ, %
	моль/л								
А	2.43	17.6	1.74	2.18	2.54	0.386		45.2	54.8
		29.8	3.65	2.03	4.02	0.515		32.8	67.2
		35.1	4.61	1.97	4.60	0.556		29.3	70.7
		54.0	7.43	1.79	6.43	0.659		21.2	78.8
Б	5.64	2.02	0.682	5.57	0.731	0.0658	16.3	88.0	12.0
		4.07	1.74	5.49	1.45	0.124	20.8	78.5	21.5
		6.10	2.34	5.43	2.15	0.176	17.6	70.9	29.1
		6.91	3.11	5.40	2.43	0.194	21.8	68.2	31.7
		8.13	3.39	5.36	2.83	0.221	19.3	64.6	35.4
В	8.80	2.36	1.34	8.67	1.30	0.0736	18.1	86.6	13.4
		3.76	2.41	8.59	2.06	0.114	20.4	80.1	19.9
		4.72	3.29	8.54	2.57	0.139	22.4	73.6	26.4
		6.11	3.84	8.47	3.30	0.173	19.4	71.2	28.8
		7.07	4.75	8.42	3.80	0.195	21.0	68.1	31.9
		7.99	5.31	8.37	4.27	0.214	20.6	65.4	34.6
		9.43	6.48	8.30	5.00	0.244	21.4	61.6	38.4
Г	18.0	2.38	2.36	17.7	2.54	0.0714	16.1	87.1	12.9
		3.81	3.23	17.6	4.04	0.110	12.7	80.8	19.2
		4.77	4.46	17.5	5.03	0.134	14.0	77.0	23.0
		6.10	5.72	17.4	6.39	0.165	13.5	72.4	27.6
		7.15	6.23	17.25	7.45	0.188	11.6	69.1	30.9
		7.63	7.14	17.2	7.93	0.198	12.8	67.7	32.3
		8.10	7.89	17.2	8.40	0.208	13.5	66.4	33.6
		8.59	8.61	17.1	8.88	0.218	14.0	65.0	35.0
Д	8.3	2.38	1.46	8.18	1.24	0.0755	21.0	86.4	13.6
		16.6	2.39	16.4	2.36	0.0720	17.7	87.0	13.0
		24.9	3.30	24.6	3.38	0.0688	17.1	87.5	12.5
		33.2	3.46	32.8	4.31	0.0659	13.7	88.0	12.0
		41.5	4.16	41.0	5.15	0.0632	13.9	88.5	11.5
		58.1	5.01	57.4	6.64	0.0585	12.9	89.3	10.7
		83.0	5.54	82.1	8.48	0.0625	11.0	90.3	9.7
Е	3.59	4.77	1.58	3.48	1.09	0.144	25.9	75.4	24.6
		8.80	3.21	8.54	2.60	0.140	21.4	76.0	24.0
		18.0	4.46	17.5	5.03	0.134	14.0	77.0	23.0
		27.0	5.80	26.3	7.18	0.128	12.5	78.0	22.0
		35.9	6.90	35.0	9.10	0.123	11.5	78.8	21.2

Примечание. [AcX] и [II] — равновесные концентрации ацилирующего агента и комплекса II; α — доля комплекса IV; β и γ — вклады общесосновного и комбинированного нуклеофильно-общесосновного катализа, рассчитанные по формулам (20) и (21) с использованием усредненного по сериям Б–Е значения k_B = 16.9 ± 0.7 л/(моль·с) (k_{2,4} = 175 ± 36 л/(моль·с)).

$$\alpha = \frac{K_4([B_2]_0 - [II])}{1 + K_4([B_2]_0 - [II])}. \quad (16)$$

Для этого необходимо знать численные значения констант равновесия K_2 и K_4 . Величина K_4 (36.2 ± 2.5 л/моль), характеризующая равновесный процесс образования водородносвязанного комплекса между кислотой YH и 1,4-диазабцикло[2,2,2]октаном, определена в настоящей работе УФ-спектрофотометрическим методом. Величину K_2 путем прямого исследования равновесия (2) измерить не удалось. Поэтому для этой цели нами был применен кинетический метод. Предположив, что в концентрационных условиях $[B_2]_0 \gg [AcX]_0$ (при $[YH]_0 \ll [AcX]_0$) процесс протекает преимущественно по маршруту (10), приходим к следующему выражению для k^{Φ} :

$$k^{\Phi} = k_{2,4}^{\Phi} = \frac{k_{2,4}K_2K_4[AcX]_0 [B_2]_0^2}{(1 + K_2 [B_2]_0)(1 + K_4 [B_2]_0)}. \quad (17)$$

Путем несложных преобразований получаем линеаризованный вариант данного уравнения:

$$\frac{k^{\Phi}(1 + K_4 [B_2]_0)}{[B_2]_0^2} = k_{2,4}K_2K_4[AcX]_0 - K_2 \left(\frac{k^{\Phi}}{[B_2]_0} + k^{\Phi}K_4 \right). \quad (18)$$

В соответствии с уравнением (18) проанализированы данные для серии А (см. таблицу). Их соответствие указанной зависимости иллюстрирует прямая на рис. 1, тангенс угла наклона которой численно равен константе равновесия K_2 (6.7 ± 0.8). Из значения отсекаемого отрезка 103 ± 2 при $[AcX]_0 = 2.43 \cdot 10^{-3}$ моль/л с использованием значений $K_2 = 6.7$ и $K_4 = 36.2$ рассчитана величина $k_{2,4} = 175 \pm 37$ л/(моль·с).

На примере пяти реакционных серий Б–Е (таблица) была осуществлена проверка гипотезы о том, что в общем случае процесс ацилирования кислоты YH 4-толуолсульфохлоридом в присутствии основания B_2 протекает по двум параллельным маршрутам (уравнение (12)). Это сделано путем расчета величин k_B по уравнению (19) при использовании значений $k_{2,4}$ и K_2 , найденных из серии А:

$$k_B = \frac{k^{\Phi}k_{2,4}[II]\alpha}{[AcX]\alpha} \quad (19)$$

(для расчета α , как и выше, использовали значе-

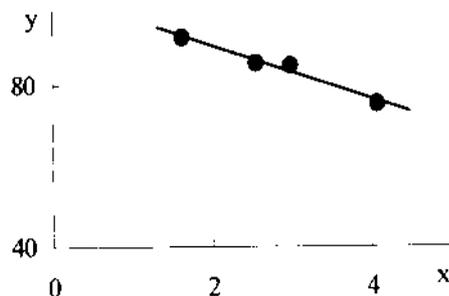


Рис. 1. Зависимость функции y от переменной x в координатах уравнения (18) для реакции 4-толуолсульфохлорида с 2-(4'-диметиламинофенилазо)бензойной кислотой в присутствии 1,4-диазабцикло[2,2,2]октана в диоксане при $25^\circ C$. Значения y и x вычислены по данным серии А в таблице; $y = k^{\Phi}(1 + K_4[B_2]_0)/[B_2]_0^2$, $x = k^{\Phi}(K_4 + 1/[B_2]_0)$.

ние $K_4 = 36.2$ л/моль). Как видно, величины k_B близки между собой как в пределах одной реакционной серии, так и для разных серий. Учитывая приближенность оценки величин $k_{2,4}$ и K_2 из серии А (см. ниже), полученный результат проверки можно считать удовлетворительным.

Соотношение вкладов общесосновного механизма катализа (β , таблица) — процесс (7) — и комбинированного нуклеофильно-общесосновного механизма (γ , таблица) — процесс (10) — рассчитывали по уравнениям (20) и (21) (при этом в качестве k_B в уравнении (20) использовали усредненное по данным для серий Б–Е значение $k_B^- = (16.9 \pm 0.7)$:

$$\beta (\%) = \frac{k_B[AcX]\alpha}{k^{\Phi}} \cdot 100; \quad (20)$$

$$\gamma (\%) = \frac{k_{2,4}[II]\alpha}{k^{\Phi}} \cdot 100. \quad (21)$$

Как видно, в случае серий Б–Г, в которых фиксирована концентрация субстрата, а изменяется концентрация катализатора, доля нуклеофильно-общесосновного катализа возрастает по мере увеличения концентрации основания B_2 . В сериях Д–Е, в которых фиксирована концентрация основания $[B_2]_0$, а изменяется концентрация субстрата $[AcX]_0$, соотношение между указанными механизмами изменяется в пользу общесосновного по мере увеличения концентрации ацилирующего агента. В серии Д, в которой использован наибольший избыток ацилирующего агента по сравнению с основанием, вклад общесосновного маршрута (7) является преобладающим (β 86–90 %). Эти факты хорошо согла-

суются с природой рассматриваемых каталитических механизмов.

Для серии А также рассчитаны величины β и γ с использованием усредненного значения $k_B^- = 16.9$ л/(моль·с) и получен ожидаемый результат — вклад нуклеофильно-общесосновного маршрута преобладает над общесосновным маршрутом (γ 55—80 %). Вместе с тем значения γ свидетельствуют о том, что данная серия — не самый лучший вариант для использования ее в качестве "стандартной" при расчете значений $k_{2,4}$ и K_2 по уравнению (18). Поэтому сделанную выше оценку указанных величин следует считать приближенной. Улучшить результат можно было бы, видимо, путем создания в реакционной смеси еще большего избытка основания B_2 по сравнению с серией А. Однако этого не удалось сделать из-за плохой воспроизводимости кинетических данных в такой концентрационной области. Причина этого явления нами специально не выяснялась. В качестве возможной можно предположить ограниченную растворимость интермедиата II в диоксане или наличие побочных процессов распада интермедиата II (например, гидролиз).

Таким образом, катализ 1,4-диазабицикло[2,2,2]октаном ацилирования кислоты УН 4-толуолсульфохлоридом осуществляется по двум механизмам — общесосновному и комбинированному нуклеофильно-общесосновному.

Кинетику реакции 4-толуолсульфохлорида с кислотой УН в присутствии смеси пиридин-N-оксида (B_1) и 1,4-диазабицикло[2,2,2]октана (B_2) изучали в следующих условиях (ср. [2—7]): в серии опытов концентрация $[AcX]_0$ и сумма концентраций $[B_1]_0 + [B_2]_0$ были постоянными, а изменялось соотношение между $[B_1]_0$ и $[B_2]_0$.

Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что при использовании указанной каталитической пары явление синергизма не только отсутствует, но и имеет место обратный эффект — уменьшение скорости относительно той, которая наблюдается в присутствии индивидуального основания B_2 с такой же концентрацией в растворе, что и в смеси $B_1 + B_2$. Правда, уменьшение скорости здесь можно считать незначительным (в 1.5–2 раза) по сравнению с эффектами синергизма, которые наблюдали ранее для этой же реакции в присутствии смеси пиридин-N-оксида и триэтиламина [3]. Принимая во внимание изложенное выше, можно утверждать, что такое явление может иметь мес-

то при выполнении следующих двух условий.

Первое условие: вклад скорости маршрута (5) в общую скорость реакции пренебрежимо мал. В таком случае добавление основания B_1 к B_2 не должно изменять скорость реакции. Для оценки вклада $k_{1,4}^{эф}$ в величину $k^{эф}$ необходимо знать величины констант K_1 и $k_{1,4}$. К сожалению, независимое определение их невозможно. Но если принять, что значение произведения величин $K_1 k_{1,4} = k_B^-$ для изучаемой реакции в системе пиридин-N-оксид—1,4-диазабицикло[2,2,2]октан примерно такое же, как и в системе пиридин-N-оксид—триэтиламин (по данным [7] для последней $K_1 k_{1,4} = 42.6$ л²/(моль²·с)), а для расчета концентрации комплекса (IV) в соответствии с равновесием (4) использовать величину $K_4 = 36.2$ л/моль, то для концентрационных условий рис. 2 рассчитанные величины $k_{1,4}^{эф}$ существенно ниже, чем экспериментально определяемые величины $k^{эф}$. Таким образом, первое условие выполняется.

Второе условие: значительный концентрационный вклад "балластных" комплексов I и III в том случае, когда первое условие выполняется. В работе [6] приведена приблизительная оценка величины $K_1 \leq 0.1$ л/моль. Значение K_3 , полученное экспериментальным путем, равно

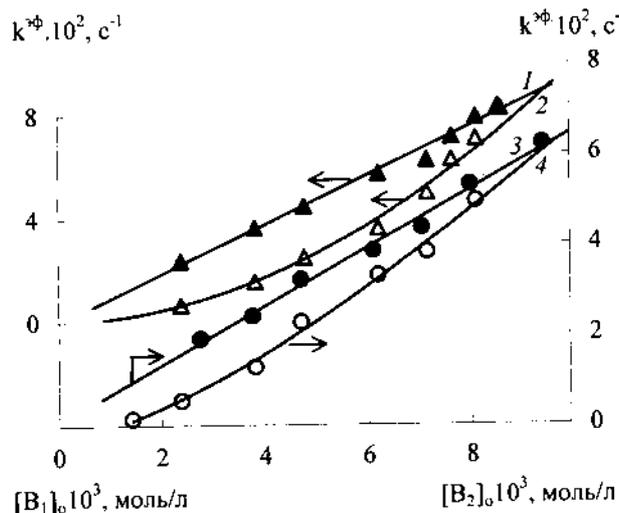
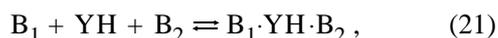


Рис. 2. Зависимость величин $k^{эф}$, с⁻¹ от концентрации 1,4-диазабицикло[2,2,2]октана (B_2) (1, 3) и от состава каталитической системы при $[B_1]_0 + [B_2]_0 = 9.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2, 4) для реакции 4-толуолсульфохлорида с 2-(4'-диметиламинофенилазо)бензойной кислотой в присутствии смеси пиридин-N-оксид (B_1)—1,4-диазабицикло[2,2,2]октан (B_2) в диоксане при 25 °С. $[AcX]_0 = 1.8 \cdot 10^{-2}$ (1, 3); $8.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2, 4).

0.9 л/моль [3]. Определенные в данной работе значения K_2 и K_4 равны 6.7 и 36.2 л/моль соответственно. Как видно, процессы образования комплексов II и IV, включающие основание B_2 , термодинамически выгоднее (при 25 °С), чем соответствующих комплексов, включающих основание B_1 . При равных концентрациях $[AcX]_0$, $[B_1]_0$ и $[B_2]_0$ соотношение концентраций комплексов $[II]/[I] = K_2/K_1 < 67$ и $[IV]/[III] \approx 40$. В концентрационных условиях для опытов на рис. 2 "балластные" комплексы I и III, если они даже таковыми являются, не могут заметно повлиять на концентрацию реакционноспособных комплексов II и IV. Таким образом, если выполнение первого условия позволяет объяснить отсутствие синергизма в исследуемой каталитической системе, то невыполнение второго условия не объясняет уменьшение скорости (условно — антагонизм) по сравнению с аддитивной величиной.

Желание найти объяснение указанному эффекту в рамках предложенной схемы заставляет формально идти по пути введения в систему других "балластных" комплексов. Например, предположение о возможном образовании комплекса V логически оправдывается существованием комплексов типа $B_1 \cdot HX \cdot B_1$ [12]:



где B_1 — пиридин-N-оксид, HX — кислота.

Однако УФ-спектроскопически комплекс V обнаружить не удалось — константа образования водородносвязанного комплекса IV (K_4) не изменяется при добавлении в систему $YH + B_2$ пиридин-N-оксида (B_1) (см. экспериментальную часть). Но даже если бы комплекс V и образовывался, считать его "балластным" проблематично, так как нет оснований полагать, что реакционная способность карбоксилат-анионного фрагмента в нем резко понизится по сравнению с комплексом IV. Исходя из общих соображений, эффект должен быть обратным.

Возможно, что наблюдаемое уменьшение скорости связано с наличием в исследуемой реакции какого-либо побочного процесса разложения интермедиата II. Наиболее вероятным можно предположить каталитический гидролиз субстрата, протекающий параллельно с ацилированием кислоты YH и подчиняющийся примерно тем же кинетическим закономерностям.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать вывод о том, что использование 1,4-дизабцикло[2,2,2]октана в качестве

общее основание в процессах ацильного переноса с участием ацилгалогенидов вряд ли целесообразно, так как он сам эффективно выполняет функцию как нуклеофильного, так и общего основания катализатора, обеспечивая, таким образом, комбинированный нуклеофильно-общееосновный механизм.

Электронные спектры поглощения записывали на приборе Specord UV Vis. Константы комплексообразования 2-(4'-диметиламинофенилазо)бензойной кислоты с 1,4-дизабцикло[2,2,2]октаном (B_2), а также со смесью этого основания с пиридин-N-оксидом измеряли спектрофотометрическим методом по изменению оптической плотности раствора при 475 нм и рассчитывали, как описано в работе [13]. В используемом диапазоне концентраций получены практически одинаковые значения константы комплексообразования K_4 : 36.2 ± 2.5 и 36.5 ± 2.6 л/моль соответственно. Контроль за ходом изучаемых процессов осуществляли спектрофотометрически по убыли 2-(4'-диметиламинофенилазо)бензойной кислоты при 500 нм [3]. Константы скорости псевдопервого порядка k^{Φ} , c^{-1} вычисляли по формуле:

$$k^{\Phi} t = \ln[(D_{\infty} - D_0)/(D_{\infty} - D_t)], \quad (23)$$

где D_0 , D_t и D_{∞} — оптические плотности раствора в начальный момент времени, момент времени t и по завершении реакции.

Обработка линейных зависимостей проводилась по методу наименьших квадратов.

Диоксан [14], пиридин-N-оксид [15] очищали по известным методикам, 1,4-дизабцикло[2,2,2]октан сублимировали в вакууме над металлическим натрием. 4-Толуолсульфохлорид дважды кристаллизовали из петролейного эфира, 2-(4'-диметиламинофенилазо)бензойную кислоту кристаллизовали из толуола.

РЕЗЮМЕ. Встановлено відсутність синергічного ефекту каталітичної пари 1,4-дізабіцикло[2,2,2]октан—піридин-N-оксид в реакції 2-(4'-диметиламінофенілазо)бензойної кислоти з 4-толуолсульфохлоридом (діоксан, 25 °С). На основі цього зроблено висновок про недоцільність використання даної каталітичної пари в практичному ацилюванні, тому що 1,4-дізабіцикло[2,2,2]октан сам забезпечує ефективний комбінований нуклеофільно-загальноосновний механізм каталізу.

SUMMARY. Catalytic mixture of pyridine N-oxide with 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane exhibits no synergic effect

in reaction of 4-toluenesulphonylchloride with 2-(4'-dimethylaminophenylazo)benzoic acid (dioxane, 25 °C). This suggests that the use of this catalytic mixture is inexpedient in applied acylation procedures, since 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane itself provides the efficiency of catalysis by a combined nucleophilic-general base mechanism.

1. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Механизм действия органических катализаторов. Нуклеофильный и общесосновный катализ. -К.: Наук. думка, 1984.
2. Савелова В.А., Белоусова И.А., Симаненко Ю.С., Прокопьева Т.М. // Журн. орган. химии. -1989. -25, вып. 4. -С. 677—684.
3. Савелова В.А., Белоусова И.А., Симаненко Ю.С. // Там же. -1991. -27, вып. 12. -С. 2592—2604.
4. Савелова В.А., Белоусова И.А., Симаненко Ю.С. // Там же. -1994. -30, вып. 2. -С. 236—242.
5. Симаненко Ю.С., Белоусова И.А., Савелова В.А. // Там же. -1996. -32, вып. 4. -С. 613—624.
6. Белоусова И.А., Симаненко Ю.С., Савелова В.А. // Там же. -2001. -37, вып. 7. -С. 1021—1026.

7. Белоусова И.А., Симаненко Ю.С., Савелова В.А., Панченко Б.В. // Там же. -2002. -38, вып. 2. -С. 118—121.
8. Тицкий Г.Д., Гаруша-Божко И.П., Савелова В.А. // Там же. -1989. -25, вып. 5. -С. 938—941.
9. Савелова В.А., Соломоученко Т.Н., Заславский В.Г., Ведь Т.В. // Реакц. способн. орган. соединений. -1985. -22, вып. 2. -С. 175—182.
10. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. -М.:Наука, 1972.
11. Фаркас А., Миллс Г. // Сб.: Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. -М.: Мир, 1965. -С. 186.
12. Szafran M., Dega-Szafran Z. // J. Mol. structure. -1983. -99. -Р. 195—198.
13. Benesi H.A., Hildebrand J.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1949. -71, № 8. -Р. 2703—2707.
14. Гордон Л., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
15. Литвиненко Л.М., Тицкий Г.Д., Шпанько И.В. // Журн. орган. химии. -1971. -7, вып. 1. -С. 107—113.

Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступила 27.02.2004

УДК 547.556 + 547.789

В.М. Боднар, В.М. Брицун, А.М. Єсипенко, М.О. Лозинський

СИНТЕЗ 2-АРИЛГІДРАЗОНО-1-ЕТИЛ-2-(2-R-[1,3]ТІАЗОЛО[3,2-b][1,2,4]ТРИАЗОЛ-5-ІЛ)АЦЕТАТІВ

Досліджено взаємодію 3-R-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-5-тіонів з 2-арилгідрозоно-1-етил-4-бром-3-оксобутаноатами. Встановлено, що при цьому утворюються гідроброміди 2-арилгідрозоно-1-етил-3-оксо-4-(3-R-1Н-1,2,4-триазол-5-ілсульфаніл)бутаноатів, які при кип'ятінні з оксохлоридом фосфору (V) циклізуються в 2-арилгідрозоно-1-етил-2-(2-R-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-5-іл)ацетати.

Взаємодія 3-R-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-5-тіонів з α -галогенкетонами є одним із найбільш відомих та доступних методів синтезу 2-R¹-5-R²-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]триазолів. Ця реакція може протікати як в одну стадію — при кип'ятінні розчину вихідних речовин в абсолютному етанолі [1], так і в дві стадії — з виділенням проміжних 1-R¹-1-[(5-R²-4Н-1,2,4-триазол-3-ілсульфаніл)-метил]кетонів, що циклізуються в кінцеві продукти під дією поліфосфорної кислоти при 150 °С [2—4]. Окрім цього, вказані сполуки були синтезовані при взаємодії 2,3-діамінотіазолієв аренсульфонатів з карбоновими кислотами [5, 6], а також при термічній деструкції 4-арил-2-(5-арил-1Н-1,2,3,4-тетразол-1-іл)-1,3-тіазолів [7]. Слід відзначити, що [1,3]тіазоло[3,2-

b][1,2,4]триазоли проявляють фунгіцидну та бактерицидну дію [2, 8], а тому синтез і вивчення їх нових похідних є актуальним завданням. Раніше [9] нами було розроблено препаративний метод синтезу естерів 2-арилгідрозоно-4-бром-3-оксобутанової кислоти і показано, що вони можуть використовуватись для синтезу азотовмісних гетероциклів [10, 11]. Продовжуючи ці дослідження, ми встановили, що 2-арилгідрозоно-1-етил-4-бром-3-оксобутаноати (I а-д) в киплячому етанолі реагують з 3-R-4, 5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-5-тіонами (II а-в) з утворенням гідробромідів 2-арилгідрозоно-1-етил-3-оксо-4-(3-R-1Н-1,2,4-триазол-5-ілсульфаніл)бутаноатів (III а-ж). Останні при кип'ятінні з надлишком POCl₃ на протязі 5—30 год перетворю-

© В.М. Боднар, В.М. Брицун, А.М. Єсипенко, М.О. Лозинський, 2005