

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ХИМИЯ 1,2-ДИНИТРОАЛКЕНОВ И 1,4-ДИНИТРОДИЕНОВ

Э. С. ЛИПИНА, В. В. ПЕРЕКАЛИН

Кафедра органической химии Ленинградского государственного педагогического
института им. А. И. Герцена

(Постурило в редакцию 20 января 1973 г.)

Найден окислительный метод образования двойной связи окислением солей 1,2-динитроалканов и 1,4-динитро-2-алкенов, позволивший синтезировать серию 1,2-динитроалкенов и 1,4-динитро-1,3-диенов. Строение солей определяет их способность к окислению. Отсутствие сопряжения между нитроанионными группами, например вследствие пространственных эффектов, является причиной инертности солей к окислению. Положение длинноволнового максимума в УФ-спектре служит экспериментальным критерием их активности к окислению.

Пространственное строение 1,4-динитро-1,3-диенов и новых 1,2-динитроалкенов установлено методами ИК- и УФ-спектроскопии и дипольных моментов. Некоторые из этих соединений разделены на два ряда способных к взаимным превращениям геометрических изомеров.

Методом ИК-спектроскопии и расчетом электронной структуры методом МО (по Хюккелю и ССП-ППП) показано, что 1,4-динитродienes и особенно 1,2-динитроалкены имеют электрофильную малополяризованную связь, объясняющую их активность в нуклеофильных реакциях, причем вторые образуют продукты замещения, а первые в зависимости от строения — продукты присоединения и замещения.

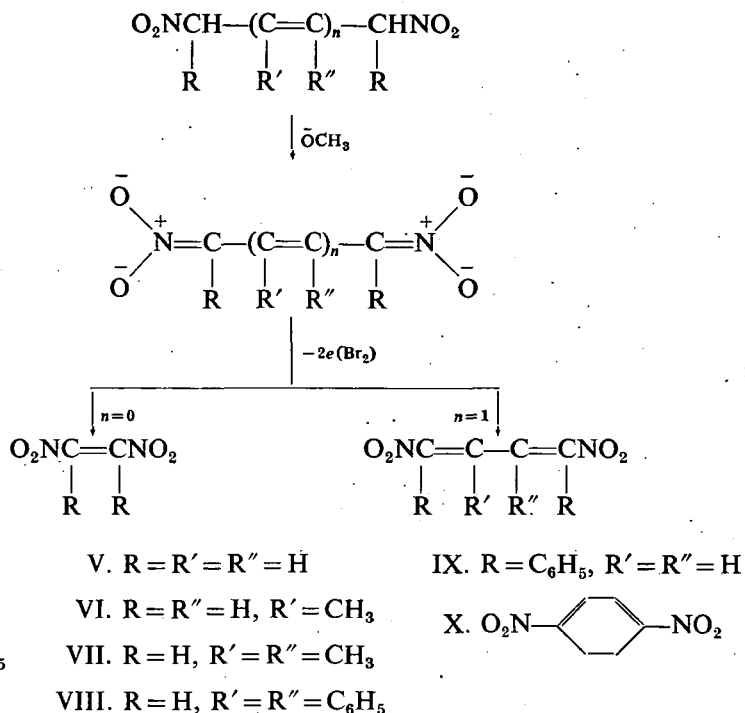
Нитрогруппы, дезактивируя диеновую систему в классическом диеновом синтезе, обуславливают способность динитродienes образовывать продукты циклоприсоединения с нуклеофильными алкенами, т.е. активность в реакциях диенового синтеза с «обращенным» электронным характером.

Динитроалкены и динитродienes привлекли наше внимание перспективой использования их в качестве интересных объектов для изучения некоторых теоретических проблем органической химии, а именно: 1. соотношения реакций нуклеофильного присоединения-замещения в зависимости от электронного и пространственного строения непредельных динитросоединений, 2. механизма реакций диенового синтеза с обращенным электронным характером, 3. условий и путей реагирования динитроалкенов в возбужденном состоянии с целью осуществления их реакций четырехцентровой синхронной циклодимеризации и линейной полимеризации.

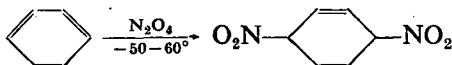
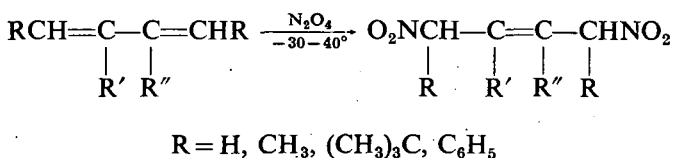
Первое затруднение, возникшее на пути достижения намеченных целей заключалось в отсутствии общих методов синтеза 1,2-динитроалкенов и 1,4-динитро-1,3-диенов.

Нами был найден метод окислительного образования двойной связи, приведший к синтезу названных непредельных динитросоединений [1]. Этот метод заключался в окислении дианионов солей 1,2-динитроалканов и 1,4-динитро-2-алкенов. Подобная реакция как метод образования двойной связи в алифати-

ческом ряду была использована лишь при синтезе гексацианбутадиена; известно также краткое упоминание об образовании «капель тетранитроэтилена» в результате электролитического окисления соли тетранитроэтана [2].

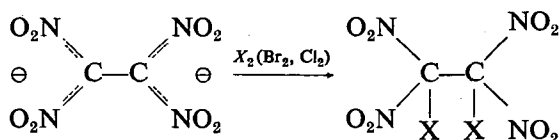


Мало изученная реакция нитрования диенов в отличие от нитрования алкенов протекает при низкой температуре и приводит к образованию с небольшими выходами (25—45%) продуктов 1,4-присоединения [3].

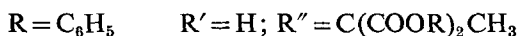
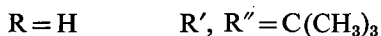
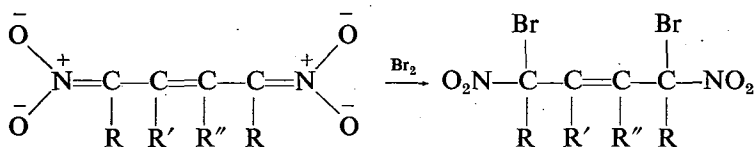


Наиболее универсальным окислителем оказался бром, обладающий высоким окислительным потенциалом в нейтральной среде, что явилось обязательным условием успешного протекания реакции; при использовании других окислителей (I₂, Fe⁺³, Ag⁺¹, S₂O₈⁻²) выходы целевых продуктов значительно снижаются.

галогенирование, сопровождавшееся в случае бромирования одновременным нуклеофильным замещением нитрогруппы



В ряду динитробутенов аналогичным было поведение динитросоединений, содержащих объемные радикалы (третичнобутиловый и метилмалонового эфира)



При обработке эквимолекулярным количеством брома в результате электрофильного бромирования, а не окислительного образования диеновой системы, были получены соответствующие динитродибромалкены, выход которых увеличивался при добавлении двойного количества брома.

Уместно предположить, что активность динитросоединений в реакциях окисления связана с особенностями строения солей, охарактеризованных методами УФ- и ИК-спектроскопии (табл. I).

Смещение характеристичных полос ИК-спектров, исследованных нами солей — 1518—1572 cm^{-1} ($\text{C} = \text{N}$), 1300—1378 cm^{-1} , 1232—1265 cm^{-1} и 1090—1195 cm^{-1} (NOO^-) по сравнению с солями мононитроалканов (1587—1605 cm^{-1} , 1260—1316 cm^{-1} и 1040—1175 cm^{-1}) [5], по-видимому, связано с присутствием двух сопряженных нитроанионных групп и изменением ковалентности связи. Действительно аналогичный эффект имеет место в солях нитроаллила (1558 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 1164 cm^{-1}) и нитроцикло пентадиена (1548 cm^{-1} , 1368 cm^{-1} , 1192 cm^{-1} , 1175 cm^{-1}).

Отсутствие в спектре дианиона тетранитроэтана полосы колебания $\text{C} = \text{N}$ группы указывает на наличие в нем сопряженной гем-динитроанионной системы.

Таблица I

УФ- и ИК-спектры натриевых солей

№	Соли	УФ (нм, в H ₂ O)		ИК (см ⁻¹ , в KBr)		
		λ _{max}	ε	C=N	NO ₂ асим.	NO ₂ сим.
Ia	$\bar{\text{OON}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NO}\bar{\text{O}}$	216 335	8 100 14 350	1531 о. с.	1302 с. 1265 ср.	1141 с.
IIa	$\bar{\text{OON}}=\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{NO}\bar{\text{O}}$	282	2 140	1572 сл.	1270 с.	1090 сл.
IVa	$\bar{\text{OON}}=\underset{\text{H}_5\text{C}_6}{\text{C}}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}=\text{NO}\bar{\text{O}}$	297	1 000			
Va	$\bar{\text{OON}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NO}\bar{\text{O}}$	224	8 000	1558 с.	1378 с.	1195 с.
		346			1255 с.	1138 с.
		360	34 300			
VIa	$\bar{\text{OON}}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NO}\bar{\text{O}}$	210	8 000	1543 ср.	1350 ср.	1143 ср.
		286	3 150		1265 о. с.	
		352	2 250			
VIIa	$\bar{\text{OON}}=\text{CH}-\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{NO}\bar{\text{O}}$	334	6 000	1531 с.	1378 с. 1258 сл.	1168 о. с.
VIIIa	$\bar{\text{OON}}=\text{CH}-\underset{\text{H}_5\text{C}_6}{\text{C}}=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}-\text{CH}=\text{NO}\bar{\text{O}}$	271	9 700 14 500	1518 с.	1368 с. 1232 сл.	1160 о. с.
Xa	$\bar{\text{OON}}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NO}\bar{\text{O}}$	350 364	21 000			
XIa	$\bar{\text{OON}}=\text{CH}-\underset{(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}}{\text{C}}=\underset{\text{C}(\text{CH}_3)_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{NO}\bar{\text{O}}$	236	13 500			
XIIa	$[(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}-\text{C}(\text{NO}_2)_2]^{-2}$	222	11 000	—	1142 ср.	1130 ср.
		247			1265 с.	
		365	25 000			
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NO}\bar{\text{O}}$	213	7 400	1558 с.	1340 с.	1190 ср. 1164 о. с.
		278	22 180			

В УФ-спектрах солей динитросоединений интенсивная полоса переноса заряда сильно смещена в длинноволновую область по сравнению с мононитроалканами (у соли нитроэтана λ_{max} 230 нм, ε 10 000), так как осуществляются электронные переходы в сопряженной динитродиаанионной системе (Ia и Va), что, вероятно, объясняет возможность окисления. Включение в цепь метильных и фенильных радикалов приводит в результате стерических эффектов к некоторому гипсохромному сдвигу и уменьшению интенсивности поглощения,

однако взаимодействие концевых нитроанионных групп все же сохраняется. Напротив, спектр соли тетранитроэтана почти идентичен спектрам гем-динитрометана (λ_{max} 360 нм, ϵ 20 000) и тетранитропропана (λ_{max} 367 нм, ϵ 18 000) [6], а интенсивная полоса поглощения соли 2,3-ди-(*трет.*-бутил)-1,4-динитробутена-2 расположена, как и в анионе нитроэтана. Этот эффект обусловлен, по-видимому, существованием двух изолированных нитроанионных групп и отсутствием электронных переходов между ними, что объясняет инертность этих солей (XIа и XIIа) к окислению.

Таким образом экспериментальным критерием способности к окислению динитроанионов является положение их длинноволнового максимума в УФ-спектрах.

Факт передачи электронного влияния через цепь в дианионах, способных к окислению, подтверждается резким возрастанием кислотности по сравнению с кислотностью мононитроалканов и несопряженных динитроалканов (табл. II).

Таблица II

Нитросоединение	pK ₁	pK ₂
CH ₃ —CH ₂ NO ₂	8.4	—
O ₂ NCH ₂ —CH ₂ NO ₂	2.94	5.35
$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{NCH} - \text{CHNO}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3.08	4.09
O ₂ NCH ₂ —CH=CH—CH ₂ NO ₂	3.53	4.30
O ₂ NCH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ NO ₂	8.0	—

Строение 1,2 динитроалкенов и 1,4-динитро-1,3-диенов

Две противоположно направленные сопряженные электрофильные группы определяют распределение электронной плотности в 1,2-динитроалкенах и 1,4-динитродиенах. Введение алкильных и арильных заместителей существенно изменяет их электронное и пространственное строение, что проявляется в характере электронных и колебательных спектров [7] (табл. III).

УФ-спектры 1,2-динитроалкенов — систем с перекрестным сопряжением — в значительной степени близки к спектрам мононитроалкенов (табл. 3, ср. с нитроэтиленом и нитростиролом).

Небольшой гипсохромный сдвиг и понижение интенсивности полос поглощения при введении алкильных и фенильных заместителей в 1,2-динитроалкены следует связать с нарушением копланарности молекулы.

Таблица III
УФ- и ИК-спектры 1, 2-динитроалкенов

Chemical structure	T _{пл} , °C	УФ-спектры		ИК-спектры				A* 1·10 ⁻⁴ моль ⁻¹ ·л·см ⁻²		μ, D
		λ макс, нм	ε	C=C	NO ₂ асим	NO ₂ сим	Δν	NO ₂ сим		
								NO ₂ асим	NO ₂ сим	
I <chem>O=[N+]([O-])C=C</chem>	64	225	11 040	—	1548	1336	212	3.4	0.8	0
II <chem>C=C([N+](=O)[O-])C</chem>	90–92 (1 мм)	219	5 980	1676	1550	1337	213	—	—	4.15
III A <chem>C=C([N+](=O)[O-])C</chem>	81	217 293 пл 327 пл	12 000 1 500 1 000	1658	1550	1333	217	3.9	1.7	2.1
III B <chem>C=C([N+](=O)[O-])C</chem>	69	217 293 пл	12 000 500	1639	1552	1337	215	3.4	1.3	—
IV A <chem>C=C([N+](=O)[O-])C</chem>	182	245 пл	13 000	—	1553	1339	214	3.7	1.5	0
IV B <chem>C=C([N+](=O)[O-])C</chem>	107	250 пл 320	10 000 6 090	1642	1553	1339	214	3.4	1.3	6.2
<chem>C=C([N+](=O)[O-])C</chem>	38 (80 мм)	220 230 315	11 500 7 400 16 900	1640 1640	1530 1520	1350 1347	180 173	1.8 1.7	1.0 3.0	3.41 4.51

* Для динитросоединений в таблицах приведено суммарное значение A.

УФ-спектры 1,4-динитродиенов подобны УФ-спектрам мононитродиенов; введение метильных и фенильных радикалов (VII и VIII А) приводит к гипсохромному смещению полосы поглощения и уменьшению коэффициента экстинкции. Однако, включение диеновой системы в цикл (1,4-динитро-1,3-циклогексадиен) вызывает значительный bathochromный сдвиг полосы, характерный для циклических диенов.

Интенсивная длинноволновая полоса в 2,3-дифенил-1,4-динитро-1,3-бутадиене (VIII Б), тождественная полосе спектра *транс*-нитростирола, позволяет считать, что диен состоит из двух изолированных фрагментов нитростирола.

Совпадение положений длинноволнового максимума в 1,4-дифенил-1,4-динитро-1,3-бутадиене (IX) и 1-фенил-4-нитро-1,3-бутадиене указывает на участие в сопряжении нитрогруппы, диеновой системы и бензольного ядра.

Анализ ИК-спектров предоставляет дополнительные сведения о специфике 1,2-динитроалкенов и 1,4-динитродиенов.

В 1,2-динитроалкенах равновеликое центробежное воздействие двух нитрогрупп на $C=C$ связь практически исключает ее поляризацию. Действительно, ИК-спектры 1,2-динитроалкенов характеризуются крайне низкой интенсивностью полосы поглощения кратной $C=C$ связи по сравнению с сопряженными мононитроалкенами. Другая типичная особенность 1,2-динитроалкенов — высокая частота асимметричного колебания нитрогруппы ($1550 \pm 7 \text{ см}^{-1}$) и низкая — симметричного ($1336 \pm 3 \text{ см}^{-1}$). Увеличенное по сравнению с мононитроалкенами значение $\Delta\nu$ в ряду динитродиенов и, особенно, динитроалкенов связано с положительным характером α -углеродного атома.

Низкие, по сравнению с мононитроалкенами, значения интегральной интенсивности (A_{NO_2} сим.), приближающиеся к A несопряженной нитрогруппы (0.9), указывают на ослабление сопряжения с участием нитрогрупп.

В ИК-спектрах динитродиенов ν_{NO_2} асим. ($1530 \pm 4 \text{ см}^{-1}$) ближе к этой величине мононитроалкенов, а увеличенное, по сравнению с последними, значение A_{NO_2} сим. объясняется ростом сопряжения.

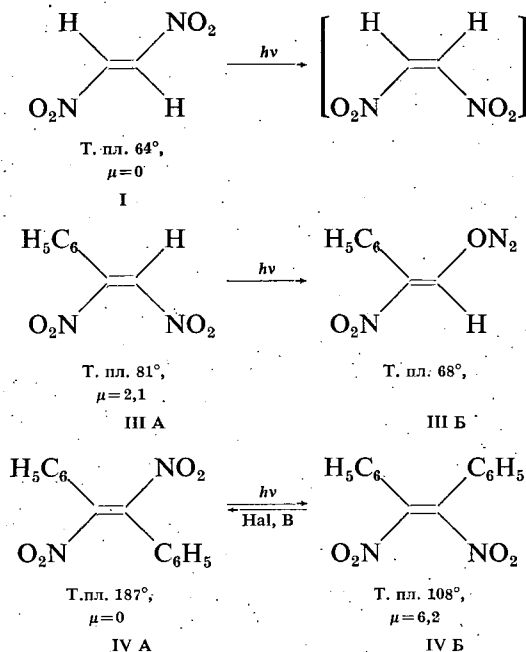
Однако это значение ниже, чем у мононитродиенов (2.25—5.35), что, по видимому, связано с конкурирующим влиянием двух нитрогрупп.

Диеновая система в этих соединениях характеризуется сильной полосой, расщепленной у веществ (VI) и (VII), однако менее интенсивной, чем у мононитродиенов. Таким образом, спектроскопические исследования дали возможность составить суждение о распределении электронной плотности в исследованных непредельных динитросоединениях. Они показали отсутствие у 1,2-динитроалкенов поляризации двойной связи; у 1,4-динитродиенов двойные связи поляризованы, однако величина ее уступает поляризации двойных связей мононитроалкенов и мононитродиенов. Метильные и фенильные группы замещенных 1,2-динитроалкенов в значительной степени ослабляют сопряжение, фенильные остатки у C_2 и C_3 1,4-динитродиенов практически его исключают.

Пространственное строение динитродиенов и динитроалкенов, существующих в различных геометрических формах, было установлено спектроскопически, а также методом дипольных моментов [8].

Цис-транс-изомеризация динитроэтилена была показана методом ИК-спектроскопии, по исчезновению полосы деформационных колебаний *транс*-винильных протонов при постоянном значении A_{NO_2} асим.

Транс-конфигурацию имеет более высокоплавкий изомер динитростирола, что следует из большей интенсивности поглощения (A_{NO_2} сим.) и присутствия полосы *транс*-нитростирола (λ_{max} 327 нм). Эту же полосу имеет низкоплавкий изомер динитростильбена.



Геометрия 1,4-динитродиенов усложнена существованием поворотной изомерии относительно центральной простой связи. Из двух возможных конформаций энергетически более выгодна *транс*-форма, в соответствии с величиной коэффициентов экстинкции (табл. IV, сравнить со спектром 1,4-динитро-1,3-циклогексадиена), являющаяся преобладающей в конформационном равновесии.

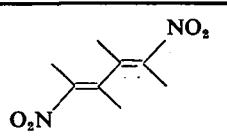
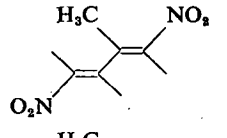
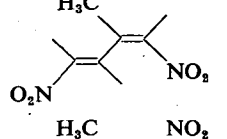
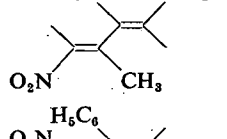
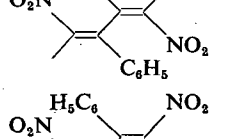
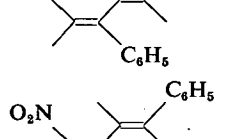
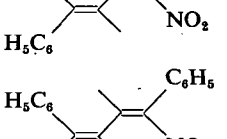
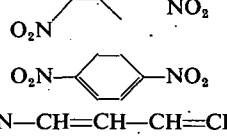
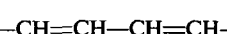
Симметричные *S-транс* 1,4-замещенные диены могут существовать в трех геометрических формах: *транс-транс*, *цис-транс*, *цис-цис*.

Данные ИК-спектра (в нем присутствует интенсивная полоса деформационных колебаний *транс*-винильных протонов) позволяют приписать 1,4-динитро-1,3-бутадиену *транс-транс* структуру (рис. 1), наличие небольшого дипольного момента, 0,7 D, повидимому, следует объяснить вкладом *S-цис* конфигурации.

Аналогичные данные (присутствие интенсивной полосы *транс*-винильных протонов и низкий дипольный момент) позволяют принять для твердого изомера динитроизопрена *транс-транс* структуру (VI A); тогда жидкий изомер, имеющий высокий дипольный момент и, следовательно, несимметричное строение, является *цис-транс* изомером (VI B рис. 2, 3).

Близость физических свойств 1,4-динитро-2,3-диметил-1,3-бутадиена (VII) и твердого изомера 1,4-динитроизопрена (VI A) дают право предположить для первого аналогичное *транс-транс* строение (рис. 4).

Таблица IV

	Т. к. Т. пл.	УФ-спектры	
		λ макс, нм	ϵ
V 	147	281	22 460
VIA 	34—35	284	16 500
VIB 	121 (1мм)	284	16 100
VII 	44—45	265	11 750
VIII A 	174	232 315	11 380 13 960
VIII B 	151	255	12 720
IX A 	225	245 352	12 800 11 700
IX B 	154	245	12 100
X 	133—134	345	11 500
$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	56 (10мм)	280	15 150
$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	44—45	242	7 880 27 400

* УФ-спектры веществ (I-IV, VII-X) сняты в CHCl_3 , а соединений (V-VII) в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на спектрофотометре СФ-8. ИК-спектры сняты в CHCl_3 на приборе ИКС-14

УФ- и ИК-спектры 1,4-динитро-1,3-диенов*

ИК-спектры				A · 10 ⁻⁴ МОЛЬ ⁻¹ · Д · СМ ⁻²		μ, D
NO ₂ асим	NO ₂ сим	Δν	C=C	NO ₂ асим	NO ₂ сим	
1532	1345	187	1617	3.70	2.80	0.70
1532	1342	190	1640	3.90	4.00	1.46
1534	1342	192	1640 1610	3.90	3.50	3.70
1528	1342	186	1640 1610	4.00	3.60	2.05
1530	1340	190	1635	3.90	4.60	1.42
1525	1334	191	1640	3.40	4.14	5.19
1534	1324	210	—	3.90	4.80	0.00
1530	1324	206	1640	3.80	3.54	5.30
1533	1330	203	1631	4.50	4.70	0.91
1518	1348	170	1654 1606	—	—	
1520	1347 1339	173	1634 1596		5.20	

Выбор конфигурации для высокоплавкого изомера 1,4-динитро-2,3-дифенил-1,3-бутадиена (VIII А) основывается на присутствии в нем, выявленного спектроскопически, фрагмента *транс*-нитростирола (λ_{max} 315 нм, ϵ 14 000), (рис. 5).

Небольшая величина дипольного момента (1.42 D) 1,4-динитро-2,3-дифенил-1,3-бутадиена с т. пл. 174° говорит о строении близком к симметричному; что отвечает неплоской, промежуточной между *S-цис* и *S-транс*, *цис-цис* конфигурации, возникающей в результате поворота по связи C_2-C_3 , снимающего стерическую напряженность в молекуле.

Высокий дипольный момент (5.19 D) низкоплавкого изомера (VIII Б) свидетельствует об отсутствии симметрии в молекуле, что отвечает конфигурации *цис-транс* диена также с поворотом по центральной связи C_2-C_3 (рис. 6).

Высокоплавкий изомер 1,4-динитро-1,4-дифенил-1,3-бутадиена (IX А дипольный момент равен 0) должен иметь *цис-цис* или *транс-транс* структуру,

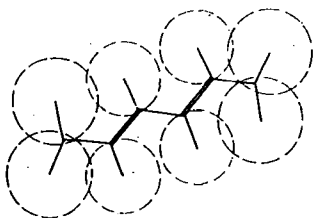


Рис. 1

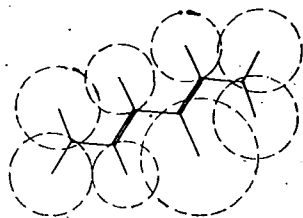


Рис. 2

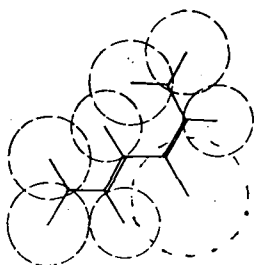


Рис. 3

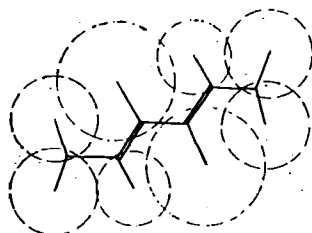


Рис. 4

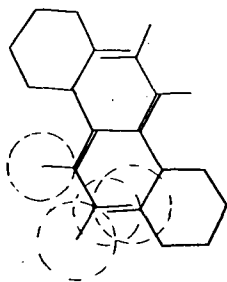


Рис. 5

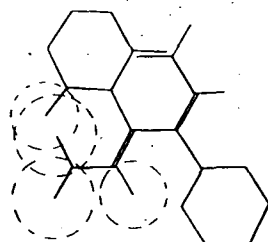


Рис. 6

выбор между которыми трудно сделать по данным ИК- и УФ-спектроскопии. Определение площадей перекрытия в масштабных моделях показало, что в *транс-транс* структуре пространственные затруднения проявляются в меньшей степени. Сравнительно низкая интенсивность полосы нитрогруппы (по отношению к 1-нитро-1,4-дифенил-1,3-бутадиену) позволяет также отдать предпочтение *транс-транс* структуре (рис. 7).

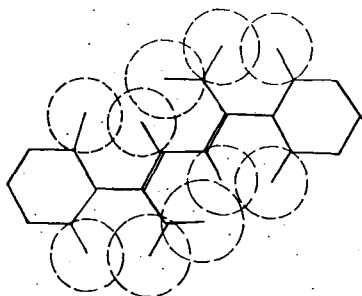


Рис. 7

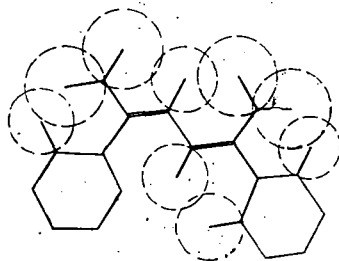
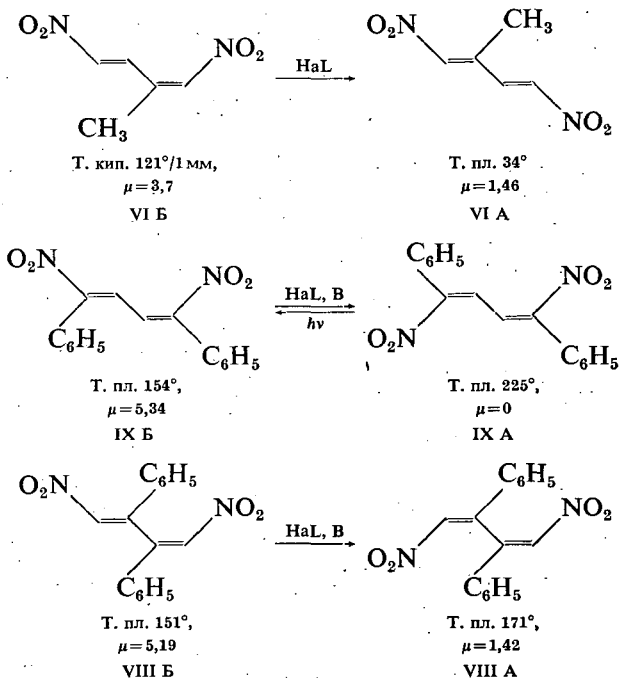


Рис. 8

Значительный дипольный момент (5.3 D) у низкоплавкого изомера (IX Б) обусловлен отсутствием симметрии, что имеет место в *цис-транс* структуре (рис. 8).

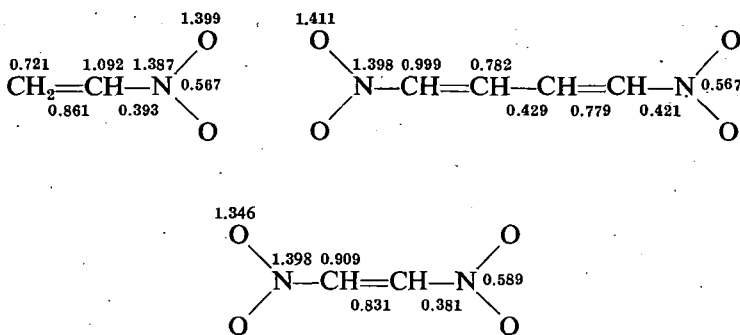
Все *цис-транс* изомеры в присутствии галогенов и оснований превращаются в более стабильные симметричные изомеры [9].



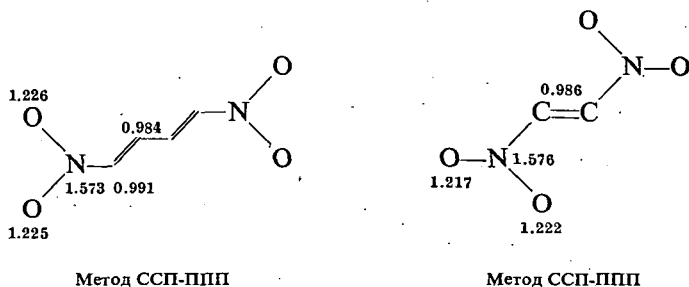
Химические превращения 1,2-динитроалкенов и 1,4-динитро-1,3-диенов

Расчеты молекулярных диаграмм (эффективные заряды на атомах и порядки связей) исследуемых динитросоединений по методам Хюккеля и ССП-ППП, как будет показано ниже, находятся в соответствии с результатами спектроскопических исследований.

Конкурирующая высокая электрофильность нитрогрупп приводит к понижению электронной плотности у углеродных атомов динитродиенов и, особенно, у динитроалкенов, в отличие от сопряженных мононитроалкенов, у которых α -углеродный атом имеет значительный отрицательный заряд. В этом ряду при переходе от нитроалкена к нитродиену, а затем к динитроалкену уменьшается поляризация двойной связи (Δq) и понижается уровень низшей вакантной орбитали.



Таким образом, динитроалкены и динитродиены должны быть активны к нуклеофильным реакциям и мало способны к электрофильному присоединению. Однако механизм их взаимодействия с нуклеофильными реагентами имеет ряд специфических особенностей.

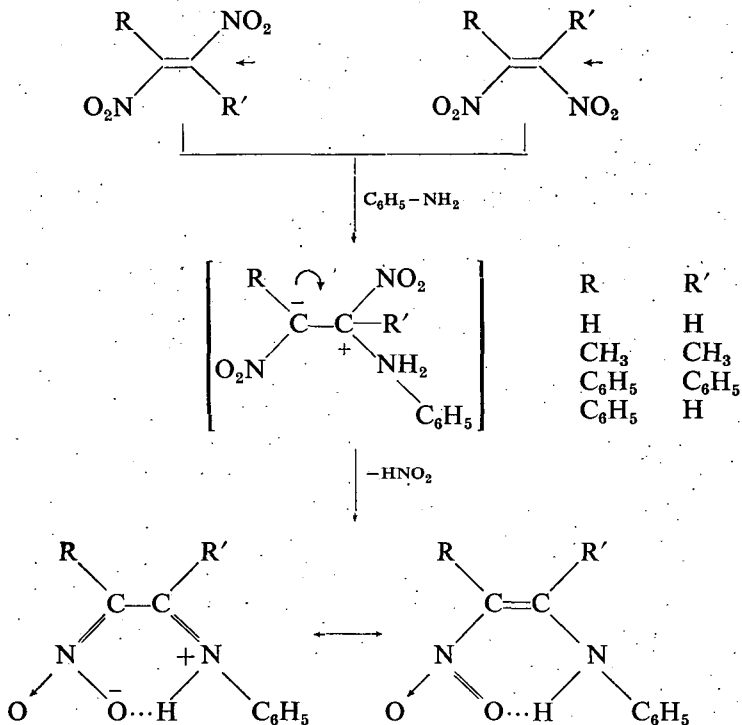


Так, лимитирующей стадией реакции нуклеофильного присоединения мононитроалкенов является образование σ -комплекса, а нуклеофильным реакциям динитроалкенов предшествует образование донорно-акцепторного π -комплекса; динитродиены занимают, по-видимому, промежуточное положение.

π -Комплекс динитроалкена с нуклеофильным реагентом затем превращается в σ -комплекс (продукт нуклеофильного присоединения), стабилизирую-

щийся далее анионоидным отщеплением нитрогруппы в продукт нуклеофильного замещения [7, 10].

С анилином реакция осуществлялась в эфирном или спиртовом растворе при -5 — -30 °C и протекала по следующей схеме:



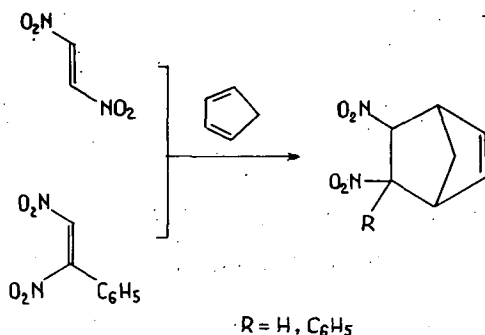
Соответствующие мононитроалкены вступают в реакцию при более высокой температуре и образуют продукты присоединения [11].

Анализ ИК- и УФ-спектров сопряженных 1,2-аминонитроалкенов (табл. V) позволяет считать их в значительной степени биполярными соединениями, по-видимому, стабилизированными внутримолекулярной водородной связью, с нитрогруппой, тождественной таковой в солях нитроалкенов.

В ИК-спектрах отсутствуют характеристичные полосы ковалентной нитрогруппы в области 1500 — 1520 cm^{-1} , валентных колебаний $C=C$ связей и NH -группы и появляется широкая полоса поглощения (~ 3200 cm^{-1}), не зависящая от концентрации раствора. Наблюдаемые полосы в области 1600 — 1646 cm^{-1} в виду их исключительно высокой пиковой интенсивности (330—600, у нитроэтилена полоса валентных колебаний имеет коэффициент экстинкции 50) следует отнести к колебаниям группы $C=N$ в системе сопряженных связей, а полосы в областях 1090 — 1195 cm^{-1} и 1232 — 1332 cm^{-1} аналогичны таковым в спектрах солей нитросоединений.

В УФ-спектре аминонитроалкенов длинноволновая полоса по сравнению с нитроэтиленом bathochромно смещена (\sim на 160 — 170 нм) при увеличении коэф-

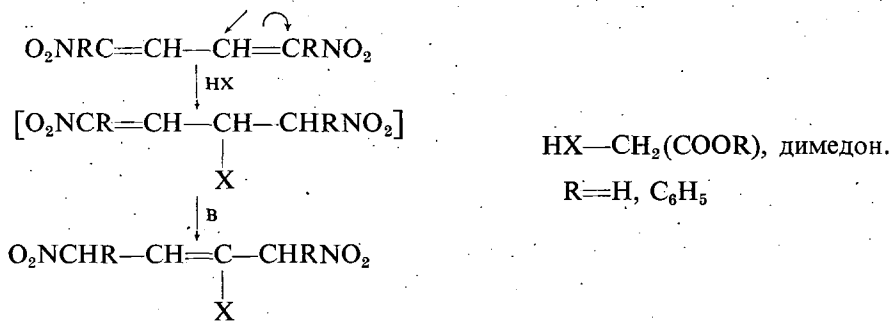
пентадиеном в бензоле при комнатной температуре образуется в течение нескольких минут



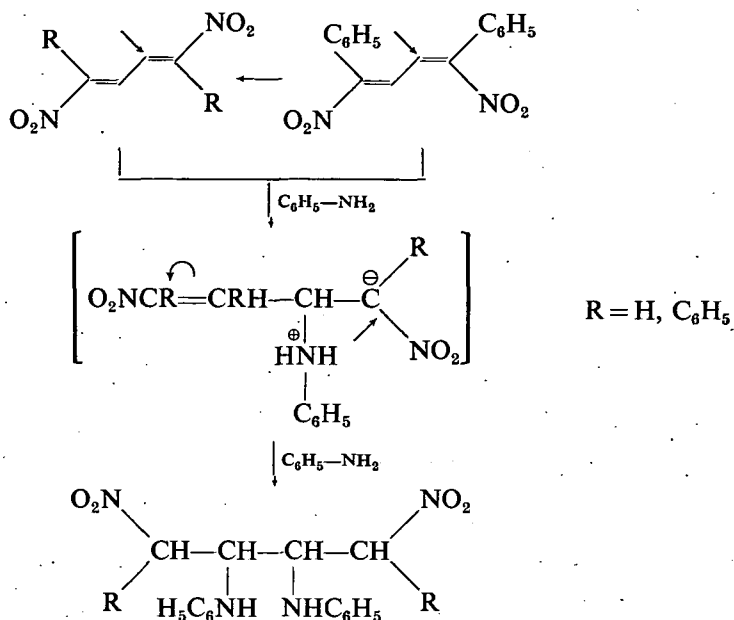
Аналогичная реакция с динитростиролом (III A) завершается за несколько часов.

Как следует из молекулярных диаграмм и спектроскопических данных в 1,4-динитродиенах электронная плотность понижена на втором и третьем атомах углерода, которые являются центрами нуклеофильной атаки. По характеру распределения электронной плотности 1,4-динитродиены приближаются к мононитроалкенам, хотя на течение нуклеофильных реакций существенное влияние оказывают алкильные и арильные остатки у атомов углерода диеновой системы.

1,4-Динитро-1,3-бутадиен (V) и 1,4-динитро-1,4-дифенил-1,3-бутадиен (IX) присоединяют один моль метиленовой компоненты; второй нитровинильный фрагмент в присутствии оснований изомеризуется в неактивную к присоединению нитроаллильную систему [12].



Однако реакция с анилином приводит к продуктам бис-присоединения: по-видимому, меньший эффективный объем реагента и низкая основность среды не способствуют изомеризации.

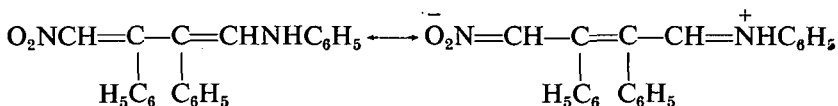


1,4-Динитро-2,3-диметилбутадиеи (VII) не реагирует с СН-кислотами вследствие изомеризации под влиянием оснований в менее пространственно напряженный 2,3-ди-(метил)-1,3-бутадиеи с несопряженными нитрогруппами.

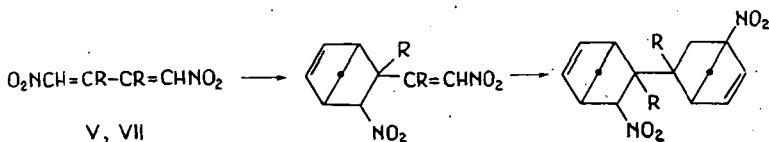
Таблица V
1-Амино-2-нитроалкены

	Выход в%	Т. пл.	УФ-спектры (CHCl ₃)		ИК-спектры, см ⁻¹ (CHCl ₃)	
			λ max, нм	ε	ν C=N (ε)	ν NO ₂
O ₂ N-CH=CH-NHC ₆ H ₅	90	96	235 382	14 000 22 200	1646(460)	1379 1270 1192
O ₂ N-C(=CH)-NHC ₆ H ₅ C ₆ H ₅	85	112	242 395	16 000 17 000	1643(390)	1379 1314 1150
O ₂ N-C=C-NH ₂ H ₃ C C ₆ H ₅	80	158	240 359	9 250 12 000	1595(600)	1387 1282 1232
O ₂ N-C=C-NHC ₆ H ₅ H ₃ C CH ₃	65	104	243 382	11 500 14 800	1600(360)	1339 1150
O ₂ N-C(=CH)-NHC ₆ H ₅ C ₆ H ₅	87	157	247 397	15 900 17 000	1562(330)	1371 1158 1134

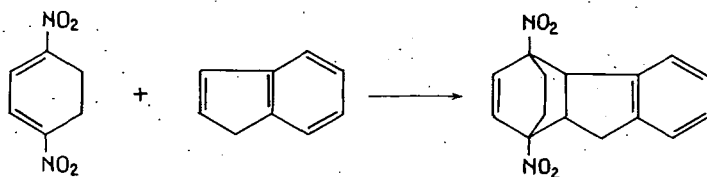
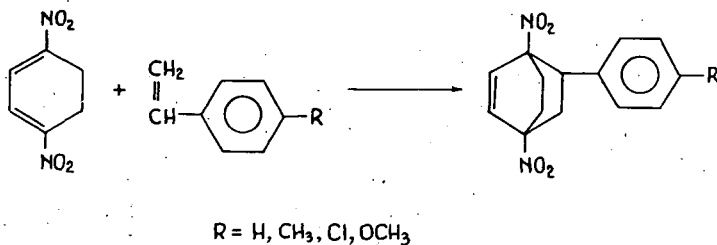
Образующийся σ -комплекс стабилизируется путем анионоидного отщепления нитрогруппы в сопряженный продукт нуклеофильного замещения. Анализ ИК- и УФ-спектров 1-нитро-4-анилино-2,3-дифенил-1,3-бутадиена дает основание предполагать, что значительный вклад в строение аминонитродиена (как и аминонитроалкенов) вносит биполярная структура.



Вследствие дезактивирующего влияния нитрогрупп 1,4-динитродienes в качестве диеновых компонент не вступают в реакцию диенового синтеза, в то же время являются диенофилами более активными, чем моонитроалкены [12].

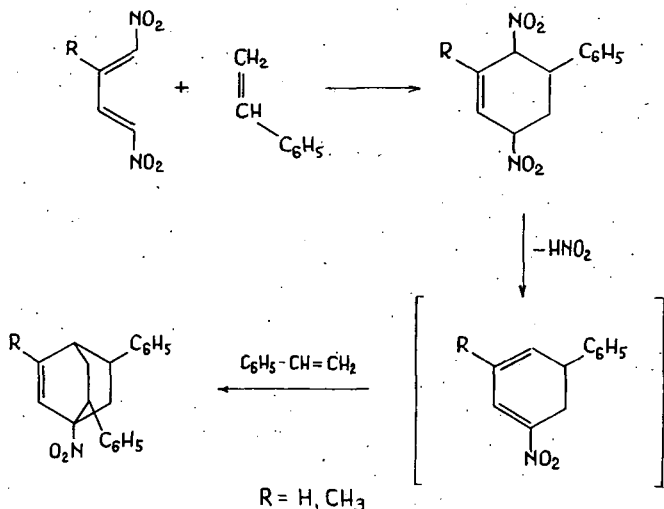


Нитрогруппы, дезактивируя диеновую систему в реакциях классического диенового синтеза, способствуют взаимодействию с нуклеофильными диенофилами, т. е. 1,4-динитродienes должны быть активны в реакциях диенового синтеза с «обращенным» электронным характером. Так диен с *S-cis* фиксированной структурой 1,4-динитро-1,3-циклогексадиен (X) в сравнительно мягких условиях (80°, 25 часов), со стиролом образует аддукт с выходом 85% [13].



Обращение свойств исходных компонентов подтверждается ускорением реакции при увеличении нуклеофильности алкена. Так, стирол и *n*-хлорстирол количественно образуют аддукты при нагревании до 85° в течение 24 и 20 часов, в то время как с *n*-метилстиролом реакция завершается за 11, а с *n*-метоксистиро-лом — за три часа.

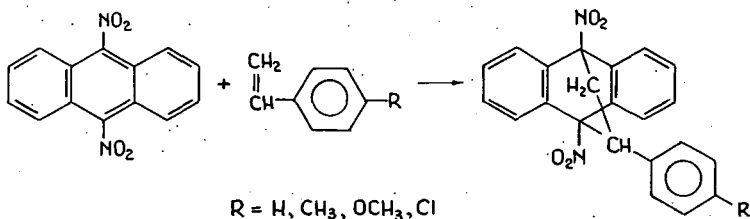
Динитродиены с открытой цепью (1,4-динитро-1,3-бутадиен V и 1,4-динитроизопрен VI), как соединения с преобладающей *S-транс*-структурой, реагируют со стиролом в более жестких условиях: при нагревании до 140° в течение 40 часов. При этом образуются вторичные аддукты, по-видимому, в результате денитрации аддуктов в условиях реакции и последующего взаимодействия со вторым молекул стирола:



При проведении реакции в более мягких условиях (100°, 15—20 часов) выделены аддукты диена V с одним молекул *n*-метил- и *n*-хлорстирола отщеплением азотистой кислоты.

Стерические затруднения, создаваемые двумя метильными и фенольными заместителями, препятствуют вступлению в реакцию диенового синтеза динитродиенов VII и VIII.

Широко известно введение в качестве диеновой компоненты в реакцию Дильса-Альдера антрацена и его производных. Электроотрицательные заместители в мезоположении приводят к снижению скорости реакции классического диенового синтеза [14]. Наименее активный в этом ряду 9,10-динитроантрацен взаимодействует с нуклеофильными диенофилами, т. е. проявляет активность в реакции с «обращенным» электронным характером. Аддукты со стиролом, *n*-метил-, *n*-хлор-, *n*-метоксистиролом и инденом образуются при кипячении в ксилоле в течение 25—55 часов (выход 35—60%).



Литература

- [1] Липина, Э. С., В. В. Перекалин, Ю. С. Бобович: ДАН СССР 163, 894 (1965).
Липина Э. С., З. Ф. Павлова, Л. В. Приходько, Т. Я. Паперно, В. В. Перекалин: ДАН СССР 192, 810 (1970).
- [2] Gilland, W. L.: US. Pat. 3.257. 470 (1966).
- [3] Приходько, Л. В., Э. С. Липина, В. В. Перекалин: ЖОрХ 6, 1748 (1970).
- [4] Липина, Э. С., З. Ф. Павлова, В. В. Перекалин: ЖОрХ 5, 1312 (1969).
- [5] Feuer, H., C. Saviedes, C. R. Rao: Spektrochim. acta 19, 431 (1963).
- [6] Kamlet, M., D. Glover: J. Org. Chim. 27, 537 (1962).
- [7] Липина, Э. С., З. Ф. Павлова, Т. Я. Паперно, В. В. Перекалин, Л. В. Приходько: ЖОрХ 6, 1123 (1970).
- [8] Елагин, Л. М., В. Н. Васильева, Э. С. Липина, Л. А. Четкина, В. В. Перекалин: ДАН СССР 201, 1356 (1971).
- [9] Липина, Э. С., В. В. Перекалин, Я. С. Бобович: ЖОХ 34, 3640 (1964).
- [10] Freeman, P., W. D. Emmons: J. Am. Chem. Soc. 78, 3405 (1956); J. Org. Chem. 22, 456 (1957).
- [11] Heath, R., J. Rose: J. Chem. Soc. 1947, 1486.
- [12] Липина, Э. С., В. В. Перекалин: ЖОХ 34, 3644 (1964).
- [13] Приходько, Л. В., Э. С. Липина, В. В. Перекалин: ЖОрХ 7, 622 (1971).
- [14] Онищенко, А. С.: Диеновый синтез Изд. АН СССР, 1963. стр. 463

SYNTHESE, STRUKTUR UND CHEMIE DER 1,2-DINITROALKENE
UND 1,4-DINITRODIENE

E. S. Lipina und W. W. Perekalin

Es wurde eine Methode zur Bildung der Doppelbindung durch Oxydation von Salzen der 1,2-Dinitroalkane und 1,4-Dinitro-2-alkene gefunden. Mit Hilfe dieser Methode ergab sich die Möglichkeit, die Synthese einer Reihe von 1,2-Dinitroalkenen und 1,4-Dinitro-1,3-dienen durchzuführen. Die Oxydationsfähigkeit der Salze wird durch ihre Struktur bestimmt. Das Fehlen der Konjugation zwischen Nitroanionengruppen, z. B. infolge der räumlichen Effekte, ist die Ursache der Inaktivität von Salzen gegen Oxydation. Die Lage des langwelligen Maximums im UV-Spektrum dient als das experimentelle Kriterium der Oxydationsaktivität von Salzen.

Die räumliche Struktur der 1,4-Dinitro-1,3-diene und der neuen 1,2-Dinitroalkene wurde mit Hilfe der IR- und UV-Spektroskopie und der Methode der Dipolmomente bestimmt. Einige von diesen Verbindungen wurden in zwei Reihen von geometrischen Isomeren getrennt, die ineinander überzugehen fähig sind.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie und der Berechnung der Elektronenstruktur (MO-Methoden nach Hückel und Pariser-Para-Pople) wurde gezeigt, daß 1,4-Dinitrodiene und besonders 1,2-Dinitroalkene eine elektrophile, wenig polarisierte Bindung besitzen. Das erklärt die Aktivität dieser Verbindungen in nukleophilen Reaktionen. Dabei bilden die letztgenannten Verbindungen Substitutionsprodukte und die erstgenannten, in Abhängigkeit von der Struktur, Additions- und Substitutionsprodukte.

Die Nitrogruppen, die ein Diensystem zur klassischen Diensynthese desaktivieren, befähigen die Dinitrodiene zur Bildung von Zykloadditionsprodukten mit nukleophilen Alkenen, d.h. zur Aktivität in Reaktionen der Diensynthese mit „entgegengesetzten“ Elektronencharakter.