

6. Качковский А.Д. // Успехи химии. -1997. -**66**, № 8. -С. 715—734.
7. Качковский А.Д. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**. -С. 133—154.
8. Tolbert L.M. // Acc. Chem. Res. -1992. -**25**. -P. 561—568.
9. Lepkovich R.S., Przhonska O.V., Hales J.M. et al. // Chem. Phys. -2004. -**305**. -P. 259—270.
10. Kachkovski A.D., Tolmachev A.I., Slominski Yu.L. et al. // Dyes and Pigments. -2005. -**64**. -P. 207—216.
11. Kachkovski A.D., Kudinova M.A., Derevyanko N.A., Tolmachev A.I. // Ibid. -1991. -**16**. -P. 137—148.
12. Сломинский Ю.Л., Смирнова А.Л., Кудинова М.А. и др. // Укр. хим. журн. -1978. -**44**, № 8. -С. 838—840.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 21.09.2007

УДК 547.541:544.421.032.76

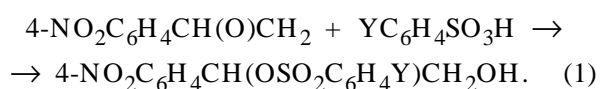
И.В. Шпанько, И.В. Садовая

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ 4-НИТРОФЕНИЛОКСИРАНА С АРЕНСУЛЬФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В СМЕСИ ДИОКСАНА И ДИГЛИМА

Изучена кинетика реакций 4-нитрофенилоксирана с аренсульфоновыми кислотами $YC_6H_4SO_3H$ ($Y = 4-OCH_3, 4-CH_3, H, 4-Cl, 3-NO_2$) в смеси диоксана и диглима (1:1 по объему) при 265, 287, 303 К. Проведен перекрестный корреляционный анализ результатов кинетических данных. Показано, что совместные эффекты структуры и температуры в перекрестной реакционной серии являются неаддитивными. Определены изопараметрические точки по параметрам варьируемых факторов и предложена их механистическая интерпретация.

Разнообразие реакций раскрытия оксиранового цикла, их уникальные синтетические возможности, особенности механизмов, все это привлекает к ним внимание исследователей на протяжении многих десятилетий (см., например, обзоры [1—3] и цитируемую там литературу). Актуальной задачей химии оксиранов является установление количественных закономерностей раскрытия оксиранового цикла под воздействием различных перекрестно варьируемых факторов (структура, среда, температура и т.д.). В данном аспекте эти процессы все еще мало исследованы. Удобными для изучения совместных эффектов структуры и температуры являются реакции арилоксиранов с органическими кислотами разной природы [4—6].

В настоящей работе изучено взаимное влияние температуры и структуры аренсульфоновых кислот ($Y = 4-OCH_3, 4-CH_3, H, 4-Cl, 3-NO_2$) на скорость их взаимодействия с 4-нитрофенилоксираном (реакции (1)) в смеси диоксана с диглимом (1:1 по объему), проведен перекрестный корреляционный анализ результатов многофакторного кинетического эксперимента, обсужден механизм процесса.



В указанном смешанном растворителе ско-

рость реакций (1) оказалась удобной для измерения в температурном интервале 265—303 К. Как было установлено ранее [4—6], продуктами реакций арилоксиранов с кислотными реагентами являются первичные спирты. Для измерения скорости процесса взаимодействие между реагентами прерывали добавлением в кинетическую пробу раствора НВг в ледяной уксусной кислоте. По истечении 45 мин не вступившее в реакцию с оксираном избыточное количество НВг определяли потенциометрическим титрованием водным раствором $AgNO_3$. Кинетику реакций (1) изучали при более чем десятикратном избытке аренсульфоновых кислот (НА) относительно начальной концентрации оксиранового субстрата (S): $[НА]_0 \gg [S]_0 = (1-6) \cdot 10^{-3}$. Во всех случаях при фиксированных концентрациях $[НА]_0$ наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка (k_1, c^{-1}) сохраняли постоянство по ходу процесса (погрешность их определения не превышала 5 %) и не изменялись при варьировании $[S]_0$, то есть выполнялся первый порядок по оксирану. Вместе с тем между k_1 и $[НА]_0^2$ соблюдались линейные зависимости ($r \geq 0.996$) с экстраполяцией на начало координат, что указывает на второй порядок относительно НА. Итак, исследуемый процесс имеет общий третий порядок и его скорость описывается уравнением:

$$-d[S]/dt = k_1[S] = k_3[S][HA]_0^2. \quad (2)$$

Константы скорости третьего порядка k_3 , рассчитанные из зависимости $k_1 = k_3[HA]_0^2$, приведены для всех исследованных реакций в табл. 1. Они возрастают с повышением температуры, а также с ослаблением электронодонорных и усилением электроакцепторных свойств заместителей Y. Вычис-

Т а б л и ц а 1

Константы скорости $k_3 \cdot 10^2$ (л²·моль⁻²·с⁻¹) реакций 4-нитрофенилоксирана с аренсульфоновыми кислотами (C₆H₄SO₃H) в смеси диоксана с диглимом (1:1 по объему) при разных температурах

| Y (σ _Y) | 265 К | 287 К | 303 К |
|----------------------------|---------------|---------------|-------------|
| 4-OCH ₃ (-0.27) | 0.112 + 0.003 | 0.744 + 0.006 | 1.99 + 0.04 |
| 4-CH ₃ (-0.17) | 0.140 + 0.003 | 1.00 + 0.02 | 2.8 + 0.2 |
| H (0) | 0.23 + 0.03 | 1.62 + 0.01 | 5.5 + 0.2 |
| 4-Cl (0.23) | 0.38 + 0.02 | 2.5 + 0.2 | 10.4 + 0.2 |
| 3-NO ₂ (0.71) | 0.84 + 0.02 | 8.8 + 0.2 | 32.1 + 0.1 |

ленные по уравнению Гаммета реакционные константы $\rho_Y(r)$ для частных реакционных серий при 265, 287 и 303 К соответственно равны 0.89 ± 0.07 (0.993), 1.08 ± 0.03 (0.998), 1.22 ± 0.08 (0.994). Обращает на себя внимание увеличение ρ_Y с повышением температуры, что указывает на проявление неаддитивного характера совместных эффектов заместителей Y и температуры в перекрестной реакционной серии (1). Между ρ_Y и обратным значением температуры (T , К) выполняется линейная зависимость: $\rho_Y = (3.5 \pm 0.1) + (-0.69 \pm 0.03) \cdot 1000/T$, $S_0 = 0.0096$, $r = 0.999$, угловой наклон которой соответствует коэффициенту перекрестного взаимодействия указанных факторов.

Т а б л и ц а 2

Значения коэффициентов уравнения (3) и активационных параметров реакций 4-нитрофенилоксирана с аренсульфоновыми кислотами (C₆H₄SO₃H) в смеси диоксана с диглимом (1:1 по объему)

| Y | A | -B _T | S ₀ | ΔH [#] , кДж/моль | -ΔS, Дж/моль·К | ΔG ₂₈₇ , кДж/моль |
|--------------------|-------------|-----------------|----------------|-------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| 4-OCH ₃ | 4.2 + 0.4 | 2.5 + 0.1 | 0.042 | 48 | 117 | 82 |
| 4-CH ₃ | 4.8 + 0.5 | 2.6 + 0.1 | 0.045 | 50 | 106 | 81 |
| H | 5.45 + 0.02 | 2.78 + 0.01 | 0.002 | 53 | 93 | 80 |
| 4-Cl | 6.3 + 0.7 | 2.9 + 0.2 | 0.067 | 56 | 77 | 78 |
| 3-NO ₂ | 7.7 + 0.4 | 3.2 + 0.2 | 0.044 | 61 | 50 | 75 |

Влияние температуры на скорость реакций (1) оценивали с помощью уравнения Эйринга:

$$\lg(k_3/T) = A + B_T(1000/T), \quad (3)$$

где $A = \lg(k_B/h) + \Delta S^\# / 2.3R$, $B_T = -\Delta H^\# / 2.3R$ (k_B — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, R — газовая константа). В табл. 2 приведены значения параметров уравнения (3) для всех реакций Y-замещенных аренсульфонокислот, а также рассчитанные с использованием этих параметров величины энтальпии ($\Delta H^\#$), энтропии ($\Delta S^\#$) и свободной энергии ($\Delta G_{287}^\#$) активации. Значения B_T для частных реакционных серий линейно связаны с константами σ_Y закрепленных заместителей Y: $B_T = (-2.73 \pm 0.02) + (-0.70 \pm 0.05)\sigma_Y$, $S_0 = 0.041$, $r = 0.992$, что еще раз подтверждает неаддитивность эффектов перекрестно варьируемых факторов. Наклон этой зависимости совпадает с приведенным выше коэффициентом перекрестного взаимодействия.

Таким образом, для количественного учета совместного влияния заместителей Y в аренсульфовых кислотах и температуры на скорость реакций (1) следует использовать уравнение перекрестной корреляции:

$$\lg k_3 = \lg k_3^{CT} + \rho_Y^{CT} \sigma_Y + B_T^{CT}(1/T) + q_{YT} \sigma_Y(1/T), \quad (4)$$

где k_3^{CT} — константа скорости в стандартных условиях ($\sigma_Y = 0$, $1/T = 0$), ρ_Y^{CT} и B_T^{CT} — параметры стандартных реакций (соответственно $1/T = 0$ и $\sigma_Y = 0$), q_{YT} — коэффициент перекрестного взаимодействия.

При расчете параметров уравнения (4) по программе мультилинейного регрессионного анализа (доверительный уровень 95 %) получен следующий результат:

$$\lg k_3 = (8.2 \pm 0.2) + (3.5 \pm 0.6)\sigma_Y + (-2.87 \pm 0.06) \cdot 1000/T + (-0.7 \pm 0.2)\sigma_Y \cdot 1000/T, \quad (5)$$

$$S_0 = 0.045; \quad R = 0.997; \quad F = 1169, \quad n = 15.$$

Благодаря статистически значимому коэффициенту перекрестного взаимодействия ($q_{YT} = -0.7 \pm 0.2$) регрессия (5) относится к изопараметрической. Ее атрибутами являются изопараметрические точки (ИПТ) по константе заместителя $\sigma_Y^{ИП} = -B_T^{CT}/q_{YT} = -4.1$ и по температуре $T^{ИП} = (-q_{YT}/\rho_Y^{CT}) \cdot 10^3 = 200$ К, а также константа скорости в этих точках ($\lg k_3^{ИП} = \lg k_3^{CT} - \rho_Y^{CT} B_T^{CT}/q_{YT} = -6.15$, $k_3^{ИП} = 7.07 \cdot 10^{-7}$ л²·моль⁻²·с⁻¹).

При изопараметрической (изокинетической) температуре $T^{\text{ИП}} = 200$ К на скорость процесса не будут оказывать влияние заместители Y в аренсульфоновых кислотах ($\rho_Y = 0$), а в ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -4.1$ скорость не должна зависеть от температуры.

В терминах активационных параметров смысл изопараметрических точек в перекрестной реакционной серии (1) можно понять с помощью регрессии (6), которая учитывает совместное влияние заместителей Y и температуры на свободную энергию активации ΔG^\ddagger :

$$\Delta G^\ddagger = (52 \pm 2) + (11 \pm 5)\sigma_Y + (0.097 \pm 0.006)T + (-0.06 \pm 0.02)T\sigma_Y, \quad (6)$$

$$S_0 = 0.378; R = 0.985; F = 246; n = 15;$$

$$T^{\text{ИП}} = 183 \text{ К}; \sigma_Y^{\text{ИП}} = 1.62;$$

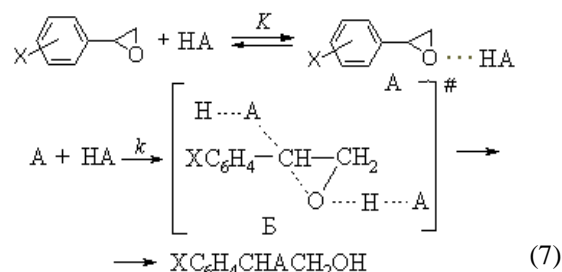
$$\Delta G^{\ddagger \text{ИП}} = 70 \text{ кДж/моль.}$$

При изокинетической температуре $T^{\text{ИП}} = 183$ К, которая незначительно отличается от приведенной выше (200 К), свободная энергия активации $\Delta G^{\ddagger \text{ИП}}$ не зависит от заместителей Y вследствие компенсации в изменении ее энтальпийной (ΔH^\ddagger) и энтропийной ($T\Delta S^\ddagger$) составляющих (компенсационный эффект $\delta_Y \Delta H^\ddagger = T^{\text{ИП}} \delta_Y \Delta S^\ddagger$), вследствие чего $\delta_Y \Delta G^{\ddagger \text{ИП}} = \delta_Y \Delta H^\ddagger - T^{\text{ИП}} \delta_Y \Delta S^\ddagger = 0$ и $\rho_Y = 0$. В ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = 1.62 \Delta G^{\ddagger \text{ИП}}$ не зависит от температуры, что возможно, если $\Delta S^\ddagger = 0$ и тогда свободная энергия активации будет определяться исключительно энтальпийным членом ($\Delta G^{\ddagger \text{ИП}} = \Delta H^\ddagger = 70$ кДж/моль.). На возможность такой ситуации указывает рассчитанное по данным табл. 2 уравнение: $\Delta S^\ddagger = (-95 \pm 1) + (67 \pm 4)\sigma_Y$, $r = 0.994$, $S_0 = 3.28$, из которого следует, что $\Delta S^\ddagger = 0$, если $\sigma_Y = 1.42$. Наконец, если разделить левую и правую части регрессии (6) на T , тогда можно рассчитать ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -4.7$, близкую по величине приведенной выше $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -4.1$, в которой отношение $\Delta G^{\ddagger \text{ИП}}/T$ не зависит от температуры ($\Delta G^{\ddagger \text{ИП}}/T = -\Delta S^\ddagger = \text{const}$). В этой ИПТ $\Delta H^\ddagger = 0$, что вытекает также из уравнения $\Delta H^\ddagger = (52.3 \pm 0.4) + (13 \pm 1)\sigma_Y$, $S_0 = -0.797$, $r = 0.991$ (при $\sigma_Y = -4.0 \Delta H^\ddagger = 0$).

Итак, проведенный перекрестный корреляционный анализ показывает, что реакции (1) характеризуются двумя ИПТ по константе заместителя Y в аренсульфоновых кислотах: в одной ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -4.1$ (-4.7), соответствующей минимуму реакционной способности, $\Delta H^\ddagger = 0$, а в другой ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = 1.42$ (1.62), соответствующей максимуму реакционной способности, $\Delta S^\ddagger = 0$. Однако обе эти ИПТ,

а также ИПТ по температуре $T^{\text{ИП}} = 200$ (183) К выходят далеко за пределы экспериментальной достижимости.

На основании совокупности полученных результатов можно предположить следующий механизм процесса:



Он согласуется с общим третьим порядком реакций (1), первым по оксирановому субстрату ($X = 4\text{-NO}_2$) и вторым по кислотному реагенту HA, и предусматривает образование на первой равновесной стадии комплекса A с Н-связью. На второй, определяющей скорость, стадии активированный субстрат подвергается нуклеофильной атаке второй молекулой кислоты по α -атому углерода оксиранового цикла, занимающему бензильное положение, с образованием тримолекулярного переходного состояния (ПС) Б. Эта стадия реализуется по механизму согласованного нуклеофильного замещения $A_N D_N$ с электрофильным содействием разрыву связи C-O.

Согласно схеме (7) $k_3 = K \cdot k$, из чего следует, что параметр чувствительности ρ_Y к эффектам заместителей Y из-за стадийности процесса является сложной величиной, $\rho_Y = \rho_1 + \rho_2$, причем $\rho_1 > 0$ на первой стадии, а знак и величина $\rho_2 = \rho_{A-C} + \rho_{O-H}$ на второй стадии определяется соотношением величин $\rho_{A-C} < 0$ и $\rho_{O-H} > 0$ при образовании соответственно связей A-C и O-H в ПС Б. Тот факт, что во всех частных реакционных сериях эффективная величина $\rho_Y > 0$ (см. выше), указывает на преобладание электрофильных свойств кислотного реагента HA на обеих стадиях формирования связи O-H над его нуклеофильными свойствами на второй стадии при образовании связи A-C: $\rho_1 + \rho_{O-H} > |\rho_{A-C}|$.

Со снижением температуры параметр ρ_1 должен увеличиваться вследствие укрепления Н-связи в комплексе А. Наблюдаемое при этом уменьшение эффективной величины ρ_Y указывает на более значительное увеличение абсолютного значения ее отрицательной составной части ρ_{A-C} . При изопараметрической температуре $T^{\text{ИП}} = 182$ (200) К $\rho_Y = 0$, что возможно, если $\rho_1 + \rho_{O-H} = |\rho_{A-C}|$. Таким

образом, мы приходим к выводу, что взаимодействие эффектов заместителей Y и температуры в исследованных реакциях осуществляется на стадии раскрытия оксиранового цикла.

С этим же выводом согласуется изменение активационных параметров ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger при варьировании заместителей Y. В соответствии с представленными на схеме (7) стадиями процесса и их механистическими аспектами можно прийти к заключению, что $\Delta H^\ddagger = \Delta H_1 + \Delta H_2^\ddagger$, причем $\Delta H_1 < 0$ [7], $\Delta H_2^\ddagger > 0$ [8], и $\Delta S^\ddagger = \Delta S_1 + \Delta S_2$ ($\Delta S_1 < 0$ [7], а знак ΔS_2^\ddagger зависит от характера ПС комплекса Б, о чем речь пойдет ниже). Переход от электроноакцепторных заместителей Y к электронодонорным вызовет ослабление Н-связи в комплексе А и повлечет за собой уменьшение абсолютного значения $|\Delta H_1|$, в результате чего следует ожидать увеличения эффективной энтальпии активации ΔH^\ddagger , что противоречит данным табл. 2. В итоге мы приходим к выводу, что в реакционной серии (1) решающее влияние заместителей Y на величину ΔH^\ddagger , а значит и на характер совместных эффектов структуры и температуры, осуществляется на стадии формирования ПС Б, а именно за счет интенсивного уменьшения ΔH_2^\ddagger из-за усиления нуклеофильности НА электронодонорными заместителями Y. В ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -4.1$ (-4.7), которая соответствует чрезвычайно слабой аренсульфоновой кислоте, Н-связь в комплексе А настолько ослабится, что отрицательное значение ΔH_1 по абсолютной величине может сравняться с ΔH_2^\ddagger ($|\Delta H_1| = \Delta H_2^\ddagger$) и в итоге $\Delta H^\ddagger = 0$ (скорость процесса окажется не зависимой от температуры).

В ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = 1.42$ (1.62), которой соответствует сильная аренсульфоновая кислота, имеет место эффективное протонирование оксирана, так что ΔS_1 на первой стадии образования Н-комплекса А будет иметь большое отрицательное значение. Что же касается энтропии активации ΔS_2^\ddagger на второй стадии, то ее величина зависит от характера ПС комплекса Б, а именно от соотношения образования в нем связей А-С ($\Delta S_{\text{А-С}}^\ddagger < 0$) и О-Н ($\Delta S_{\text{О-Н}}^\ddagger < 0$), а также от разрыва связи С-О ($\Delta S_{\text{С-О}}^\ddagger > 0$): $\Delta S_2^\ddagger = \Delta S_{\text{А-С}}^\ddagger + \Delta S_{\text{О-Н}}^\ddagger + \Delta S_{\text{С-О}}^\ddagger$. Следует ожидать, что в случае сильной кислоты НА $\Delta S_{\text{О-Н}}^\ddagger \cong 0$ вследствие незначительного изменения порядка связи О-Н в ПС Б по сравнению с комплексом А. Кроме того, из-за низкой нуклеофильности такой НА в свою очередь усилится S_N1 -характер ПС Б и может оказаться, что $\Delta S_{\text{С-О}}^\ddagger > |\Delta S_{\text{А-С}}^\ddagger|$ и, следовательно, $\Delta S_2^\ddagger > 0$. Не исключено, что в итоге

эффективная энтропия активации может приобрести нулевое значение ($\Delta S^\ddagger = 0$) в рассматриваемой ИПТ, если окажется, что $\Delta S_2^\ddagger = |\Delta S_1|$.

Напротив, в ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -4.1$ (-4.7) чрезвычайно сильный электронодонорный заместитель Y сведет к минимуму Н-связь в комплексе А ($\Delta S_1 = 0$) и ослабит диссоциативный характер ПС Б через усиление нуклеофильности НА. Вследствие этого $|\Delta S_{\text{А-С}}^\ddagger| + |\Delta S_{\text{О-Н}}^\ddagger| > \Delta S_{\text{С-О}}^\ddagger$ и $\Delta S_2^\ddagger < 0$, что в конце концов приведет к значительному уменьшению эффективной энтропии активации в данной ИПТ ($\Delta S^\ddagger = -370$ (-410) Дж/моль·К). В этом случае $\Delta H^\ddagger = 0$ и только энтропийная составляющая свободной энергии активации будет определять скорость процесса.

Таким образом, в перекрестной реакционной серии (1) при варьировании заместителей Y в интервале между двумя ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}} = 1.42$ (1.62) и $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -4.1$ (-4.7) должна произойти инверсия знака энтропии активации ΔS_2^\ddagger лимитирующей скоростью стадии вследствие существенного изменения диссоциативного характера ПС Б (переход от более диссоциативного, S_N1 -подобного ПС в первой ИПТ, где $\Delta S_2^\ddagger > 0$, к менее диссоциативному во второй ИПТ, где $\Delta S_2^\ddagger < 0$).

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику реакцій 4-нітрофеніл-оксирану з аренсульфоновими кислотами $\text{YC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ($\text{Y} = 4\text{-OCH}_3, 4\text{-CH}_3, \text{H}, 4\text{-Cl}, 3\text{-NO}_2$) у суміші діоксану та дигліму (1:1 за об'ємом) при 265, 287, 303 К. Проведено перехресний кореляційний аналіз кінетичних результатів. Показано, що сумісні ефекти структури і температури у перехресній реакційній серії є неадитивними. Визначено ізопараметричні точки відносно параметрів варійованих факторів та запропоновано їх механістичну інтерпретацію.

SUMMARY. The kinetics of reactions between 4-nitrophenyloxirane and arensulfonic acids $\text{YC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ($\text{Y} = 4\text{-OCH}_3, 4\text{-CH}_3, \text{H}, 4\text{-Cl}, 3\text{-NO}_2$) in dioxane and diglime mixture (1:1, v:v) at 265, 287, 303 K have been studied. Cross-correlation analysis of kinetic data was conducted. It was found, that combined effects of structures and temperatures are nonadditive. The isoparametric points with respect to the parameters of varied factors were evaluated and their mechanistic interpretation was proposed.

1. Касьян Л.И., Касьян А.О., Оковитый С.И. // Журн. орган. химии. -2006. -42, вып. 3. -С. 327—354.
2. Саломатина О.В., Яровая О.И., Бархаиш В.А. // Там же. -2005. -41, вып. 2. -С. 167—197.
3. Касьян Л.И., Оковитый С.И., Касьян А.О. // Там же. -2004. -40, вып. 1. -С. 11—42.
4. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Укр. хим. журн.

- 2005. -71, № 3. -С. 60—63.
 5. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Там же. -2003. -69, № 6. -С. 111—115.
 6. Shpan'ko I.V., Sadovaya I.V., Kitaigorodskii A.M. // Mendeleev Commun. -2001. -№ 2. -Р. 83— 84.

7. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. -Л: Химия, 1979.
 8. Власов В.М. // Успехи химии. -2006. -75, № 9. -С. 851—883.

Донецкий национальный университет

Поступила 22.05.2007

УДК 547.466.7'426.2'39'054.4:544.433.21

С.В. Чепышев, Ю.Н. Чепышева, И.В. Чорный, А.В. Просяник

ЗАМЕЩЕНИЕ АМИНОГРУППЫ В ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОФУМАРОВОЙ КИСЛОТЫ *N*-НУКЛЕОФИЛАМИ

Винильное замещение *N*-нуклеофилами аминогруппы в производных аминифумаровой кислоты в условиях основного катализа невозможно — в зависимости от условий реакции наблюдается лишь моно- или бисамидирование сложноэфирных групп. В условиях кислотного катализа аминифумарат в реакции с гидрохлоридами ариламинов образует ариламинофумараты, с гидрохлоридами бензилоксиамина и гидроксиламина — *E-N*-производные иминосукцината, с гидрохлоридом фенилгидразина — 2-фенилгидразиносукцинат и 1-фенил-3-карбометоксипиразолин-5-он, а с гидрохлоридом тиосемикарбазида — смесь изомеров тиосемикарбазона 2-оксосукцината.

Производные аминифумаровой кислоты являются эффективными регуляторами роста растений [1, 2], используются в синтезе гербицидов [3, 4], антималярийных агентов [5, 6].

Ранее сообщалось, что при взаимодействии производных метоксималеиновой и метоксифумаровой кислот с аммиаком или первичными алифатическими аминами осуществляется нуклеофильное винильное замещение (S_NVin) метоксигруппы на амино- [7] или алкиламиногруппу [8, 9]. Аналогичное замещение наблюдается в реакции *n*-хлорофеноксифумарата с *n*-анизидином [10]. Также известно, что замещение S_NVin в енаминах происходит при кислотном или основном катализе: диметиламиногруппа замещается на алкил- или ариламиногруппу в реакции 1,4-бис(диметиламино)-1,3-бутадиена с алкил- или ариламинами в присутствии каталитических количеств соляной и/или уксусной кислоты [11], а 1-нитро-2-диметиламинопропилена — с аммиаком и алкиламинами (без кислоты) или с ариламинами в присутствии эквимолярного количества *n*-толуолсульфокислоты [12].

С целью синтеза новых производных аминифумаровой кислоты нами изучены реакции S_NVin аминогруппы в диметиловом эфире аминифумаровой кислоты I а с различными *N*-нуклеофилами.

Ранее [13] было показано, что взаи-

модействие диалкиловых эфиров аминифумаровой кислоты с аммиаком или первичными алифатическими аминами в абсолютном метаноле приводит исключительно к моноамидам *Z*-2-амино-3-алкоксикарбонилакриловой кислоты. Нами установлено, что реакция аминифумарата I а с двукратным молярным избытком первичных алифатических аминов в абсолютном метаноле в присутствии каталитических количеств метилата натрия приводит к ранее неизвестным бисамидам 2-аминофумаровой кислоты II а-d (табл. 1, 2, схема 1).

Аналогично из бензиламида *Z*-2-амино-3-метоксикарбонилакриловой кислоты и эквимолярного количества бензиламина получен бисбензиламид II б. В этих условиях амидирование β -метоксикарбонильной группы, дезактивированной за счет эффективного сопряжения с аминогруппой, объясняется увеличением нуклеофильности аминов в присутствии метилат-аниона в результате равновесного об-

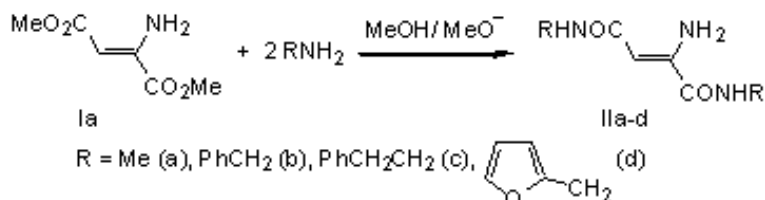


Схема 1.