

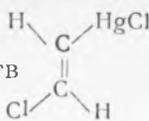
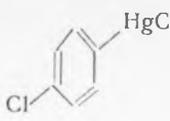
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ и А. Е. БОРИСОВ

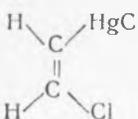
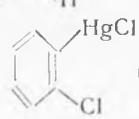
О СОХРАНЕНИИ СТЕРЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФИГУРАЦИИ ПРИ РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО И РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У ОЛЕФИНОВОГО УГЛЕРОДНОГО АТОМА

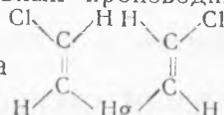
Присоединением сулемы к ацетилену в соляной кислоте один из нас и Р. Х. Фрейдлина⁽¹⁾ получили транс-β-хлорвинилмеркурхлорид $\text{ClCH}=\text{CHHgCl}$ (т. пл. 124°), превращаемый посредством симметризации аммиаком^(2, 3) $2\text{ClCH}=\text{CHHgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow (\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{Hg} + \text{NH}_2\text{HgCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ в транс-транс ди-β-хлорвинилртуть $(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{Hg}$ (т. пл. 70°). Облучением последней светом ртутной лампы мы превратили ее в жидкую цис-цис ди-β-хлорвинилртуть⁽⁴⁾. Это вещество при воздействии сулемы⁽³⁾ (в спиртовом растворе) образует цис-β-хлорвинилмеркурхлорид (т. пл. 78,5—79°), который Р. Х. Фрейдлина и О. В. Ногина⁽⁵⁾ получили также прямым присоединением сулемы к ацетилену в газовой фазе и который при симметризации аммиаком образует жидкий цис-цис-стереоизомер ди-β-хлорвинилртути.

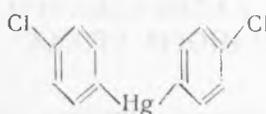
Воздействием на то или иное из этих четырех веществ хлора, хлористого олова⁽⁶⁾ — мы, а воздействием на транс-ди-β-хлорвинилртуть треххлористого таллия⁽⁷⁾, тетраацетата свинца⁽⁸⁾ — один из нас, Р. Х. Фрейдлина и А. К. Кочетков осуществили ряд многократных передач хлорвинильной группы от атома к атому и могли проследить стереохимию этих переходов. Аналогичные наблюдения мы сделали и на примере полученных нами непосредственно из ацетилена и пятихлористой сурьмы три-транс-β-хлорвинилдихлорстибина и три-цис-β-хлорвинилдихлорстибина⁽⁹⁾, а также на примерах дальнейших обменных реакций многих полученных описанным путем хлорвинильных соединений металлов. При такого рода реакциях обмена чистого стереоизомера мы всегда констатировали образование только одного стереоизомера нового хлорвинильного продукта. Во всех случаях, где конфигурации установлены, конфигурация хлорвинильной группы полученного стереоизомера тождественна исходной. Правильное отнесение конфигураций четырех исходных ртутно-органических хлорвинильных производных имеет особо важное значение с точки зрения задач настоящего сообщения. Конфигурации β-хлорвинилмеркурхлоридов ясны уже на основании сравнения их дипольных моментов⁽¹⁰⁾ (слагающие диполи $\text{Hg}-\text{Cl}$ и $\text{C}-\text{Cl}$), большего — 2,76 D — для вещества, которому мы приписываем цис-конфигурацию, и меньшего — 1,64 D — для транс-соединения. Транс-конфигурация высокоплавкого β-хлорвинилмеркурхлорида, так же как и транс-конфигурация соответственного ему хлорвинилмеркуробрида, однозначно установлена также рентгенографическим исследованием, выполненным по нашей просьбе А. И. Китайгородским^(11, 12). Наконец,

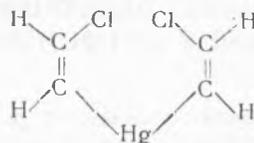
данное отнесение конфигураций находится в соответствии с правилом Вернера, как это следует из более высоких точек плавления и более

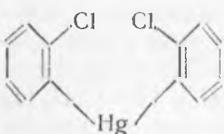
низких растворимостей веществ  (124°) и  (240°)

сравнительно с  (79°) и  (204°).

Конфигурации обеих дихлорвинильных производных ртути ясны как на основании правила Вернера  (т. пл. 70°),

 (т. пл. 243°),

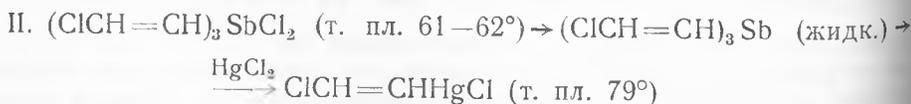
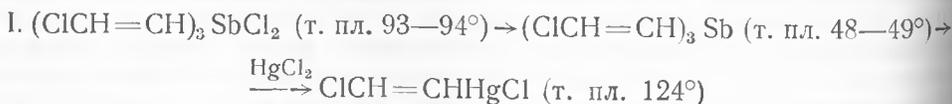
 (жидкий),

 (т. пл. 145°), так и на основании факта превращения

облучением твердого (транс) изомера в жидкий (цис) и на основании раманспектра последнего. С несомненностью это отнесение конфигураций устанавливается неполным хлорированием обоих соединений (*) (в растворе CCl_4). При этом



в полученном ртутноорганическом соединении этиленовые углеродные атомы остаются незатронутыми реакцией и, значит, хлорвинильные группы сохраняют конфигурацию. Поэтому реакция пригодна для установления стереохимического родства дихлорвинильных и монохлорвинильных ртутноорганических соединений. В результате этой реакции твердая ди-β-хлорвинилртуть образует, практически количественно, чистый высокоплавкий транс-β-хлорвинилмеркурхлорид, а жидкая ди-β-хлорвинилртуть, также количественно, чистый цис-β-хлорвинилмеркурхлорид. Поскольку последний резко отличается от первого своей растворимостью в петролейном эфире, обнаружение примеси изомера не встретило бы затруднений. Отнесение конфигураций независимо получаемых из ацетилена сурьмяных хлорвинильных соединений сделано на следующих основаниях: в превращениях



и в I и во II ряду получается сразу чистый транс- (I) и соответственно цис- (II) хлорвинилмеркурхлорид без примеси стереоизомера. Значит, исходное сурьмяное соединение ни в I, ни во II случае не было сме-

шанной формой (дис-дис-транс или дис-транс-транс). По исследованию М. И. Батуева, выполненному по нашей просьбе, только жидкий стереоизомер трихлорвинилстибина имеет в раманспектре две интенсивные линии в области $400-600\text{ см}^{-1}$, что отличает дис-соединения типа $\text{RCH}=\text{CHR}'$ от их транс-изомеров. Эти частоты 425 см^{-1} (интенсивность 10) и 581 см^{-1} (интенсивность 7). Для дис-дис-дихлорвинилртути найдены частоты 420 см^{-1} (интенсивность 10) и 591 см^{-1} (интенсивность 8). Спектр три- β -хлорвинилстибина с т. пл. $48-49^\circ$ в указанной области линий не обнаруживает. К транс-ди- β -хлорвинилртути указанный критерий неприменим, так как облучение превращает ее в дис-форму. Что касается обоих ди- β -хлорвинилдихлорстаннатов, то ясно, что это чистые формы (а не дис-транс-модификации), так как с сулемой каждая дает только один стереоизомер хлорвинилртути. Чрезвычайно вероятно, что, как и в случае ртути и сурьмы, высокоплавкое соединение является транс-формой, а низкоплавкое — дис-изомером. Это становится несомненным на основании приведенного ниже непрямого доказательства. Следующая схема суммирует все осуществленные нами, а также одним из нас, Р. Х. Фрейдлиной и А. К. Кочетковым переходы хлорвинильных групп от атома к атому:

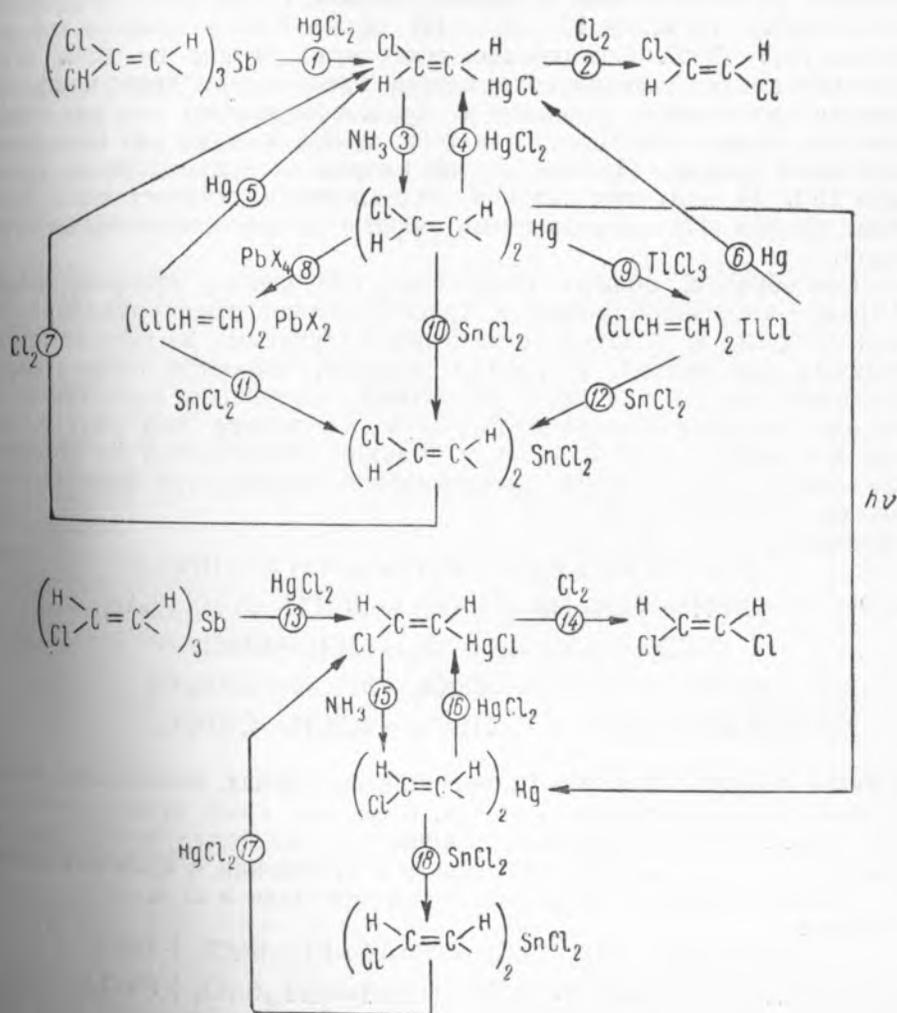
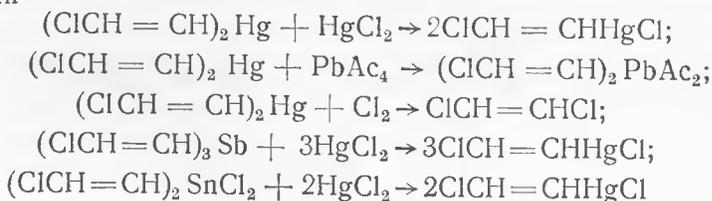


Рис. 1

Константы стереоизомерных дихлорэтиленов хорошо известны (13). Транс-соединение имеет т. кип. $48,3^\circ$, $d_4^{15}=1,2650$, $d_4^{25}=1,2489$, $n_D^{18}=1,4466$; константы цис-изомера: т. кип. $59,8^\circ$, $d_4^{15}=1,2896$, $n_D^{17}=1,44992$; при хлорировании транс-хлорвинилмеркурхлорида получен сразу чистый транс-дихлорэтилен с т. кип. $47,5^\circ$ (741 мм), $d_4^{18}=1,2574$, $n_D^{18}=1,4468$. Хлорирование ртутного цис-изомера дало также чистый, цис-дихлорэтилен с константами: т. кип. $58-59^\circ$, $d_4^{20}=1,2819$, $n_D^{17}=1,4493$, $n_D^{20}=1,4475$ (разгонка велась на колонке в 20 теоретических тарелок). Таким образом, кроме соединений $(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{PbX}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}$ или CH_3COO), $(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{TiCl}$ и обоих стереоизомеров $(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{SnCl}_2$, конфигурации всех помещенных в таблице соединений не вызывают сомнений. Следующее рассуждение делает, однако, несомненным, что свинцовое, таллийное и кристаллическое оловянное хлорвинильные соединения относятся к транс-ряду, а жидкое оловянное соединение является цис-формой. Исходя из транс-хлорвинилмеркурхлорида, можно осуществить циклические ряды реакций, состоящие из 2, 3 или 4 звеньев и всегда возвращающиеся к одному и тому же исходному транс- β -хлорвинилмеркурхлориду (3,4) (3, 8, 5) (3, 9, 6) (3, 10, 7) (3, 8, 11, 7) (3, 9, 12, 7). Получаемый в перечисленных переходах разными путями с разным числом стадий ди- β -хлорвинилдихлорстаннан (реакции 10, 11 и 12) также всегда один и тот же с т. пл. $77,5-78,5^\circ$. Совершенно невероятно, чтобы во всех этих различных циклах реакций происходили превращения транс-конфигурации хлорвинильного радикала в цис-конфигурацию как раз такое число раз, какое необходимо для того, чтобы каждый раз вернуться к исходной форме. Исходя из цис-хлорвинилмеркурхлорида, реакциями 15 и 16 получают жидкий ди- β -хлорвинилдихлорстаннан, действием сулемы (17) превращаемый обратно в цис-хлорвинилмеркурхлорид.

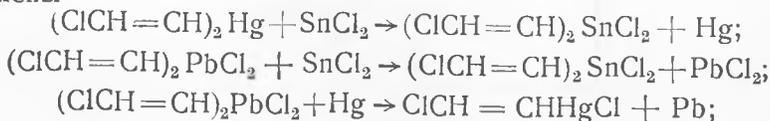
Таким образом, область соединений, получаемых превращениями три-транс- β -хлорвинилстибина и транс- β -хлорвинилмеркурхлорида, с одной стороны, и область соединений, получаемых из цис-изомеров названных соединений, с другой стороны, являются замкнутыми, отграниченными друг от друга областями, связанными единственным переходом ди-транс- β -хлорвинилртути в цис-изомер при облучении. Итак, все приведенные в таблице реакции совершаются со строгим сохранением конфигурации хлорвинильной группы при переходе ее от атома к атому.

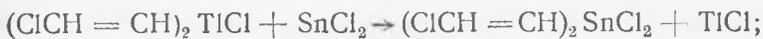
Реакции



относятся к типу, в котором хлорвинильная группа, подвергаясь воздействию электрофильного реагента, проявляет свою нуклеофильную активность. Это, таким образом, обмены того же рода — электрофильные замещения, — как обычные реакции замещения в ароматическом ядре — хлорирование, нитрование, меркурирование и т. д.

Обмены





относятся, несомненно, к иному типу, именно к радикальному. Хлорвинильная группа здесь передается не с парой электронов при углеродном атоме, как в предыдущих реакциях, а с одним нечетным электроном. Таким образом, электрофильные замещения и радикальные переходы хлорвинильной группы совершаются со строгим сохранением конфигурации.

Так как нет оснований допускать, что хлорвинильная группа представляет исключение, то можно думать, что существуют следующие общие правила, нуждающиеся еще, конечно, в дальнейшем широком экспериментальном подтверждении (особенно это касается второго).

1. Электрофильные замещения у углеродного атома, связанного двойной углерод-углеродной связью, происходят с сохранением геометрической конфигурации.

2. Радикальные замещения у углеродного атома, связанного двойной углерод-углеродной связью, происходят с сохранением геометрической конфигурации.

Насколько мы представляем, наш экспериментальный материал является вряд ли не единственным, освещающим трактуемый предмет. Вопрос стереохимии нуклеофильных замещений при этиленовом углеводе в наших опытах пока не затронут и в литературе также не освещен. Однако некоторый достаточно отрывочный экспериментальный материал по этому поводу имеется. При действии фенолата натрия на β -хлоркротоновую и на β -хлоризокротоновую кислоты Аутенрит (¹⁴) получил одну и ту же β -феноксизокротоновую кислоту,

по предположению автора $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{H} \end{array}$, так что в одной

из обеих реакций произошло изменение конфигурации. Подобный результат получен и с этилатом (¹⁵) и с бензилатом натрия (¹⁶), а также при мейеровской реакции (¹⁷) тех же кислот с арсенидом натрия. Наоборот, хлоркротоновая и хлоризокротоновая кислоты реагируют с фенилэтил- и бензилмеркаптидом натрия, давая каждая свой стереоизомер β -*R*-тиокротоновой кислоты, неизвестно — соответствующий или обращенный (¹⁴). Аналогичны и наши сведения о взаимодействии обеих стереоизомерных хлоркротоновых кислот с фенилсульфинатом натрия (¹⁸). Судя по этим данным, в некоторых случаях наблюдаются обращения конфигурации при нуклеофильных замещениях групп, связанных с этиленовым углеродом, ответственным за цис-трансконфигурацию.

Мы надеемся изучить вопрос о нуклеофильных замещениях на примере наших соединений.

Поступило
7 II 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина, ДАН, 26, 59 (1940). ² D. L. Chapman and W. I. Jenkins, J. Chem. Soc., 115, 847 (1919); А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 151 (1945). ³ А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и А. Н. Гуськова, там же, № 6, 639 (1945). ⁴ А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов, там же, № 3, 289 (1947). ⁵ Р. Х. Фрейдлина и О. В. Ногина, там же, № 1, 105 (1947). ⁶ А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и А. Н. Абрамова, там же, № 6, 647 (1946). ⁷ Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков и А. Н. Несмеянов, там же, № 2 (1948). ⁸ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. К. Кочетков, там же, № 1 (1948). ⁹ А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов, там же, № 3, 251 (1945). ¹⁰ А. Н. Несмеянов,

Р. Х. Фрейдлиа и А. Е. Борисов, там же, № 2, 137 (1945). ¹¹ А. И. Китайгородский, там же, № 2, 170 (1945). ¹² А. И. Китайгородский, там же, № 3, 259 (1947). ¹³ G. Chavanne, Bull. Soc. Chim., 26, 287 (1912). W. Herz, W. Rathmann, Chem. Z., 37, 621 (1913); 36, 1417 (1912). ¹⁴ Autenrieth, Lieb. Ann., 254, 222 (1889). ¹⁵ Friedirich, Lieb. Ann., 219, 322 (1883). ¹⁶ Autenrieth, Ber., 29, 1639 (1896). ¹⁷ H. J. Backer, R. P. van Oosten, Rec. tr. chim. Pays-Bas, 59, 41 (1940). ¹⁸ Autenrieth, Lieb. Ann., 259, 332 (1890) ¹⁹ G. E. K. Brancha. M. Calvin, The Theory of Organic Chemistry, N.-Y., 1945, p. 454.