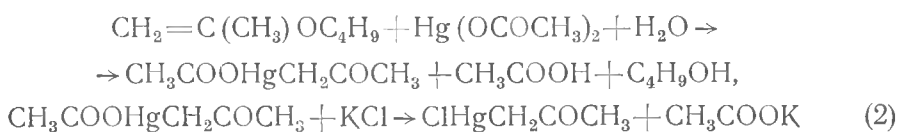
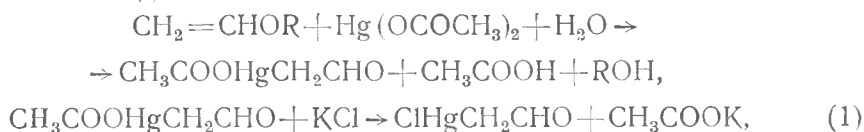


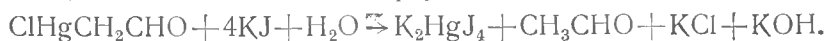
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ и И. Ф. ЛУЦЕНКО

**О РЕАКЦИЯХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ
ОКСОСОЕДИНЕНИЙ И ЯВЛЕНИИ ТАУТОМЕРИИ**

Хлормеркурацетальдегид и хлормеркурацетон, полученные нами по реакциям 1 и 2 (1):

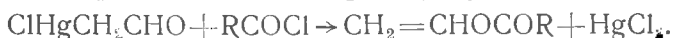


(R — этил, *n*-бутил, изоамил, винил), содержат ртутный атом, связанный с α -углеродным атомом оксосоединения. Это доказывает как восстановление изопропилом алюминия хлормеркурацетальдегида в этанолмеркурхлорид, так и бромирование обоих ртутных соединений, превращающее их в бромацетальдегид и бромацетон. Энольные структуры типа $\text{ClHgCH}=\text{CHOH}$ или $\text{ClHgCH}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$, и сами по себе мало вероятные, исключены, так как вещества дают отрицательную пробу Церевитинова — Чугаева на активный водород; энолятные структуры $\text{CH}_2=\text{CHOHgCl}$ и $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHgCl}$ исключаются, хотя бы и как равновесные, как на основании неосаждения окиси ртути водными растворами обоих ртутных соединений при действии щелочи, так и на основании устойчивости водного раствора хлормеркурацетона к холодному водному раствору перманганата. В соответствии с *S*-металлической оксоструктурой обоих соединений они гладко реагируют уже на холоду с трифенилхлорметаном, образуя соответственно трифенилметилацетальдегид* и трифенилметилацетон. Нужно отметить, что оба соединения содержат чрезвычайно лабильно связанную ртуть (что уже отмечено Харашем для гомологов хлормеркурацетона (2)), которая осаждается сероводородом. Соединения тотчас гидролизуются водным раствором иодистого калия, тиосульфата натрия и тому подобных реагентов, способных связывать ртуть в комплексное соединение



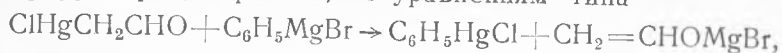
С фенилгидразином, гидразином, гидроксиламином, семикарбазидом выделяется металлическая ртуть.

Интересный результат дает ацилирование обоих ртутных продуктов. С хлористым ацетиллом оба они уже на холоду в ксилоле превращаются в соответствующие энолацетаты, с хлористым бензоилом — в энолбензоаты $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ и $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCOR}$ по схеме

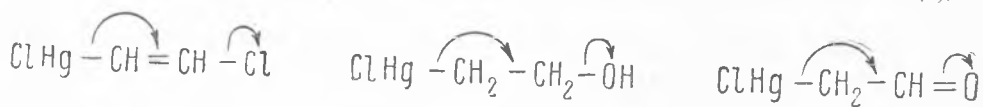


* По опытам Э. Г. Переваловой.

Бромистый фенилмагний с обоими веществами дает количественно фенилртутихлорид, вероятно, по уравнениям типа



подобно тому как это показано одним из нас и К. А. Печерской⁽³⁾ на реакции гриньярова реактива с хлорртутиацетофеноном. Известно, что такого рода ацилирования с получением энолацетатов для самих оксосоединений совершаются лишь в значительно более жестких условиях — при высокой температуре посредством уксусного ангидрида в присутствии крепкой серной кислоты⁽⁵⁾ или кетеном⁽⁶⁾, или проходят лишь с легко энолизирующимися соединениями⁽⁷⁾. Столь ярко выраженная двойственная реакционная способность С-хлорртути-оксосоединений внешне похожа на кетоэнольную таутомерию, но по существу является чем-то совсем иным, так как энольная форма или энолятная форма, как выше показано, в данных реакциях исключена. Причину этой двойственности следует сопоставить с двойственностью поведения квазикомплексных соединений, подробно изученных одним из нас, Р. Х. Фрейдлиной и А. Е. Борисовым. Во всех случаях дело сводится к явлению того же порядка, что и гиперконъюгация⁽⁴⁾, —



явлению, которое, как нам кажется, лучше обозначать как σ -конъюгацию или σ -сопряжение. Однако в наших случаях эффект выражен значительно ярче, чем в случае гиперконъюгации Н—С-связи, до настоящего времени только и изученной. Эффект во всех случаях приводит к приближению атома ртути к ионному состоянию; в первом и втором примерах к приближению к ионному состоянию Cl и OH, а в третьем — к приближению карбонильной группы к состоянию эно-

лятного иона $>\text{C}=\text{O} \rightarrow \equiv\text{C}-\text{O}'$. Если в двух первых примерах

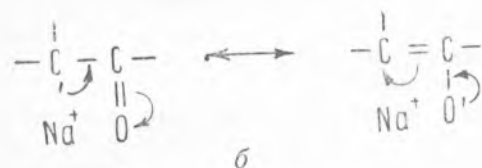
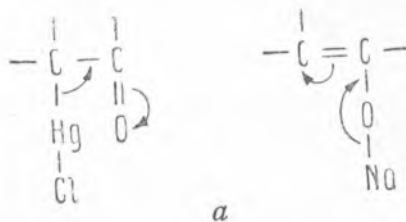
сопряжение двух σ -связей ведет к обособлению внутри молекулы „федерализованной“ части $\text{CH}\equiv\text{CH}$ в первом и $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ — во втором случае и определяет квазикомплексные свойства, то в нашем случае хлорртутиацетальдегида и хлорртутиацетона сопряжена σ - и π -связь, и квазикомплексных свойств поэтому нет. Такое сопряжение ведет зато к иному интересному следствию. На кислородном атоме в еще большей степени, чем это нормально свойственно карбонильной группе, концентрируется электронное облако, и именно кислородный атом становится центром атаки электрофильной ацильной группы.

Легко видеть, что обсуждаемые реакции сходно противоположны с многочисленными хорошо известными реакциями ацилирования (и алкилирования) натриевых, магниевых (и подобных металлических) производных энольных форм оксосоединений. В наших примерах С-металлическое производное оксосоединения подвергается О-ацилированию (хотя мы приводим также и случай С-алкилирования). В многочисленных примерах реакций натриевых и магниевых энолятов О-металлическое производное оксосоединения (энольной формы, разумеется) претерпевает С-ацилирование (или алкилирование) (хотя, конечно, известно и О-ацилирование натриевых энолятов). В обоих случаях следует допустить прямо противоположный гиперконъюгационный эффект, сосредоточивающий электронное облако на О в первом и на С во втором случае (α).

Наши данные по О-ацилированию заведомых С-металлических производных делают, как нам кажется, совершенно излишним само по себе мало вероятное предположение Хюккеля⁽⁹⁾ о таутомерном равно-

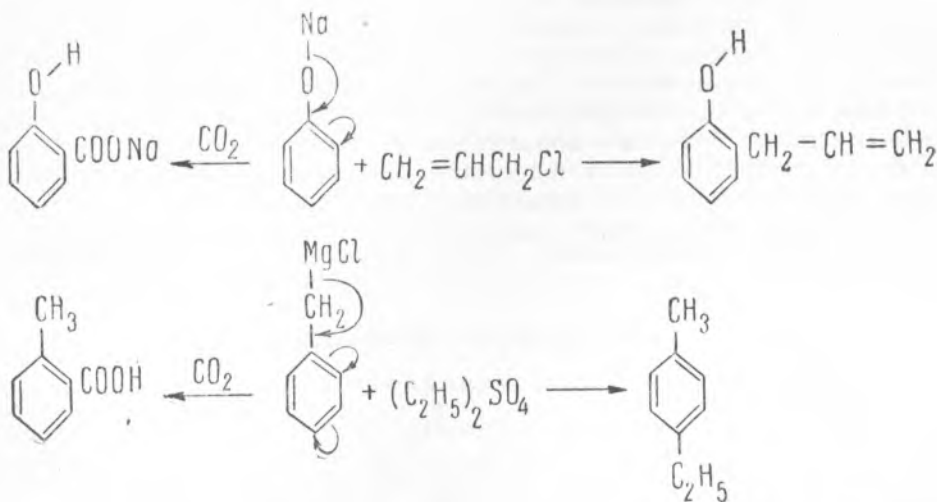
веси С—Na-и О—Na-форм натриевых производных оксоформ как о причине их С-алкилирований (соотв. ацилирований). Обычно принимаемое в настоящее время объяснение Арндта (10) С-ацилирований натриевых (и иных) металлических производных оксо соединений сводится к предположению об их реакции в форме мезомерного иона (б).

Развитый здесь наш новый взгляд не противоречит этой гипотезе, но сводит ее к частному крайнему случаю. Необходимости в предварительной диссоциации металла нет. Достаточен эффект гиперконъюгации связей Na—O и C=C. Подтверждением возможности такого механизма ацилирования и алкилирования может



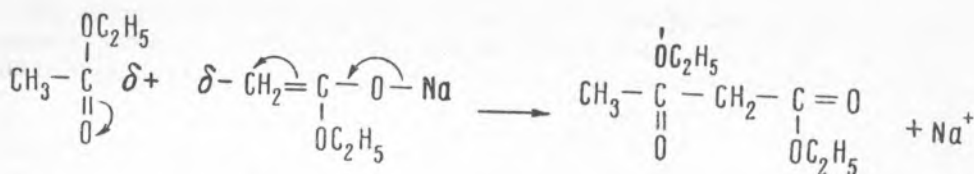
и реакции С-ацилирования (11).

Столь же убедительно сопоставление следующих аналогичных реакций, из которых для данной и многочисленных других *o-p*-замещений в феноляте натрия обычно предполагается реакция мезомерного фенолятного иона — предположение, несостоятельное для „аномальных“ реакций бензилмагнийхлорида, где ионизация С—Mg-связи, очевидно, отсутствует и где объяснение должно неизбежно сводиться к гиперконъюгационному воздействию Mg—C-связи на ароматическое ядро (13) (б).

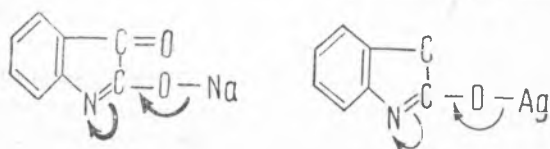


Механизм конденсации Кляйзен — Гейтера в соответствии с этой точкой зрения должен быть изображен так:

Отличие предполагаемого механизма от механизма, предложенного Арндтом (10) и затем Хаузером (14), опять состоит в том, что наш механизм не требует обязательного предварительного отделения натрия в виде иона и реакции мезомерного аниона. Развиваемая здесь новая точка зрения способна естественно объяснить давно известную разницу в алкилировании серебряных и натриевых производных оксо-энольных, лактим-лактимных и тому подобных систем. Na—O-связь, конечно, более близ-



кая к ионной, чем Ag—O, обладает бóльшим гиперконъюгационным эффектом (более толстая стрелка) ⁽¹⁵⁾ и потому в большей степени со-



средоточивает электронное облако на третьем атоме „таутомерной триады“. В итоге натриевые производные алкилируются по третьему атому триады: углероду — в кето-

энольных, азоту — в лактим-лактамных системах, а серебряные — по первому, в результате нормального обмена.

В реакциях O—Na производных оксосоединений, так же как в случае C—Hg производных, имеют место не явления таутомерии, а то, что мы назвали бы переносом реакционного центра молекулы по системе гиперконъюгированных (т. е. по системе сопряженных σ и σ или σ и π) связей или конъюгированных связей. Ближко родственные явления переноса реакционного центра особенно хорошо известны в ароматических системах, например, сюда относятся явления ориентации замещения в ароматическом ряду, в частности столь близкие к реакциям натриевых энолятов замещения в *o*- и *p*-положении фенола и фенолята натрия. В случае резорцина и особенно флороглюцина явление так резко выражено благодаря согласной ориентации, что принимается за случай кетоэнольной таутомерии.

Нет никакого сомнения в том, что многие явления двойственной реакционной способности веществ, которые в силу исторически сложившейся привычки рассматриваются как явления таутомерии, должны быть резко ограничены от последней и должны рассматриваться как явления переноса реакционного центра молекулы в силу резонанса (и его частных случаев — конъюгации и гиперконъюгации). Под таутомерией следует понимать, в соответствии с точкой зрения А. М. Бутлерова ⁽¹⁶⁾, только явления изомерного равновесия.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов и И. Ф. Луценко, Изв. АН СССР, ОХН, 63 (1947).
- ² M. Kharasch, F. Staveley, J. Amer. Chem. Soc., 45, 2961 (1923).
- ³ А. Н. Несмеянов и К. А. Печерская, Изв. АН СССР, ОХН, 67 (1941).
- ⁴ J. Baker, W. Nathan, J. Chem. Soc., 1844 (1935); J. Baker, M. Hemming, *ibid.*, 191 (1942); R. Mulliken, C. Rieke, W. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 63, 41 (1941); G. Wheland, J. Chem. Phys., 2, 474 (1934).
- ⁵ F. Semmler, Ber., 42, 584, 1161 (1909).
- ⁶ В. Gwinn, E. Degering, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2216 (1942).
- ⁷ См., например, L. Claisen, E. Haase, Ber., 33, 1242, 3780 (1900); C. Mannich, V. Hapss, Ber., 41, 564 (1908).
- ⁸ А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина, ДАН, 24, 59 (1940); А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, 137 (1945); А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Е. Борисов и И. Ф. Луценко, Юбилейный сб. АН СССР, 1947, 1, стр. 198.
- ⁹ W. Hüskel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 1, Leipzig, 1931, S. 198.
- ¹⁰ F. Arndt, V. Eistert, Ber., 69, 2381 (1936); 71, 1547 (1938).
- ¹¹ L. Claisen, Lieb. Ann., 291, 100 (1896); 276, 202 (1893).
- ¹² I. Nef, Lieb. Ann., 266, 110 (1891).
- ¹³ J. Burtle, F. Shrinier, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2039 (1947).
- ¹⁴ Ch. Hauser, W. Rengerow, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1823 (1937).
- ¹⁵ А. Ваеуер, Ber., 15, 2093 (1882); 16, 2193 (1883); G. Heller, Ber., 40, 1291 (1907).
- ¹⁶ А. М. Бутлеров, Lieb. Ann., 189, 76 (1877).