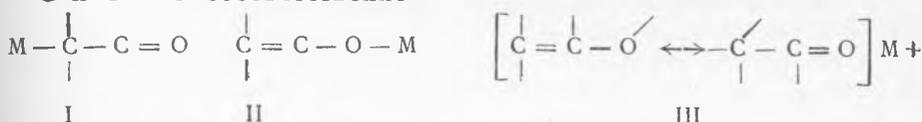


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА и Е. Б. ЛАНДОР

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ГАЛОИДМАГНИЙЭНОЛЯТОВ КЕТОНОВ

В предыдущих статьях (1, 2) одним из нас, Р. Х. Фрейдлиной, А. Е. Борисовым и И. Ф. Луценко было высказано мнение, что металлические производные оксоэнольных (и иных таутомерных) систем в ряде случаев имеют определенное либо оксо I, либо (наиболее обычно) энолятное II, а не ионное строение III с мезомерным анионом, как это наиболее обычно принимается в настоящее время. Способность же этих соединений реагировать, подобно их родоначальным оксоэнольным таутомерным (десмотропным) соединениям, и по оксо и по энольному типу объяснена была эффектом гиперконъюгации (или, как мы предпочитаем говорить, σ -сопряжения) связей $M-O$ и $C=C$ и $M-C$ и $C=O$ соответственно



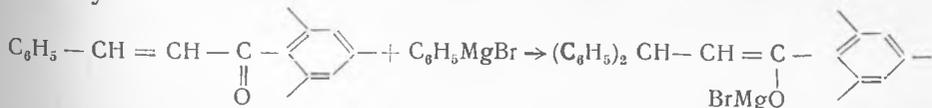
как это показывают структуры



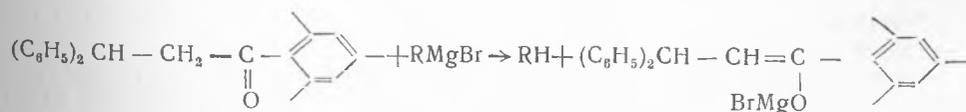
Редкий случай металлического (ртутного) производного оксоформы был экспериментально исследован сначала на примерах хлормеркурацетальдегида и хлормеркурацетона (2), а затем и на более широком ряде ртутных производных кетонов. Наиболее обычный, на протяжении 70 лет не сходящий со страниц научной литературы случай металлических производных энольных форм нами подвергнут экспериментальному изучению в данной работе на примере галоидмагнийэнолятов.

В качестве объекта изучения мы избрали броммагниевое производное β, β -дифенилпропиомезитилена, основываясь на том, что его можно получать, следуя Колеру, Тишлеру и Роттеру (3), тремя различными путями:

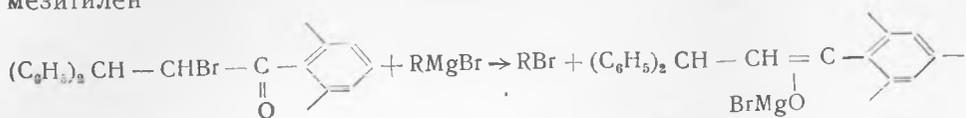
1) 1,4-присоединением бромистого фенилмагния к бензальацетомезитилену



2) действием гриньярова реактива на β, β -дифенилпропиомезитилен

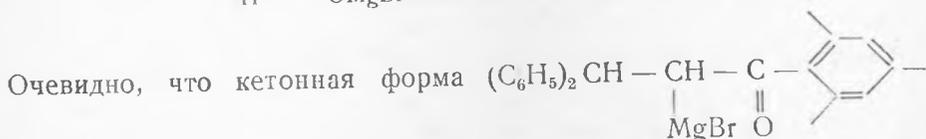


3) действием гриньярова реактива на β, β -дифенил- α -бромпропиомезитилен

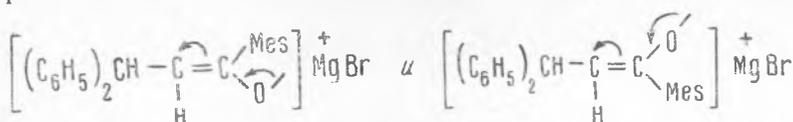


и на том указании этих авторов, что магниевое соединение, полученное первым путем, с одной стороны, и вторым и третьим путем, с другой, при бензоилировании образует стереоизомерные (цис-транс изомеры) энолбензоаты. Стереоизомерными являются уже самые магниевые соединения, которые Колер, Тишлер и Роттер не изучали в индивидуальном виде. Полученные первым и вторым путем стереоизомерные броммагниевые производные β, β -дифенилпропиомезитилена оказались прекрасно кристаллизующимися с 1 молекулой эфира веществами, с резко разной растворимостью (полученное первым путем соединение в 10 раз лучше растворяется в бензоле, чем другое), с резко разным отношением к окислению кислородом воздуха (окисляется с образованием перекиси только энолят, полученный 1,4-присоединением; в присутствии $MgBr_2$ или $RMgBr$ такое окисление приводит к образованию β, β -дифенил- α -бромпропиомезитилена). При действии хлористого бензоила продукт 1,4-присоединения (который мы будем в дальнейшем называть энолят I) дает энолбензоат с т. пл. 162° , энолят II образует стереоизомерный энолбензоат с т. пл. 145° .

То обстоятельство, что броммагниевое производное кетона существует в цис- и транс-форме (обе они при гидролизе образуют один и тот же β, β -дифенилпропиомезитилен), доказывает, что они имеют энолятную структуру и магний в них связан с кислородом



не может дать двух стереоизомеров с разными свойствами; очевидно также, что отпадают всякие разговоры о таутомерном равновесии кетонной и энольной форм, поскольку оба исследованных нами стереоизомера друг в друга не переходят. Могла бы остаться тень сомнения касательно возможности существования цис- и транс-изомера мезомерного аниона (хотя эта ионная структура крайне невероятна уже в силу растворимости обоих энолятов в углеводородах).



Однако опыт показал, что обмен Mg^+Br катиона на $N^+(CH_3)_4$ катион, заведомо неспособный быть ковалентно связанным и обязательным, следовательно, образовать ионную систему с мезомерным анионом, тотчас уничтожает стереоизомерию. И I и II $BrMg$ -эноляты после добавления солей тетраметиламмония дают при бензоилировании один и тот же бензоат с т. пл. 145° .

Для броммагниэнолятов кетонов, кроме многочисленных реакций ацилирования по кислороду, чему примером служит приводимое здесь

бензоилирование, известен и широкий ряд реакций по углероду, например карбонизация посредством CO_2 (примеры тех и других реакций см. (4)). Броммагнийэноляты кетонов обладают двойственным характером реакций (по кетонному типу — С-реакции и по энольному типу — О-реакции), вполне подобным двойственному характеру реакций таутомерных оксоэнолов, но, как утверждает настоящая работа, это их поведение не есть следствие ни таутомерного равновесия оксо- и энольной формы, ни следствие ионной структуры с двойственным реагированием мезомерного аниона. Остается принять предложенное объяснение, основанное на сопряжении связей $\text{Mg} - \text{O}$ и $\text{C} = \text{C}$.

Таким образом, высказанная одним из нас, Р. Х. Фрейдлиной, А. Е. Борисовым и И. Ф. Луценко точка зрения на природу двойственной реакционной способности металлических производных таутомерных прототропных систем, основанная в то время только на изучении реакций С-металлических (ртутных) производных оксо соединений, теперь доказана и на примере О-металлических (магневых) производных оксо соединений. Окажутся ли соответствующие литиевые, натриевые и тому подобные производные оксоэнолов по структуре и поведению подобными магниевым или аммониевым, можно будет решать только в результате аналогичного их изучения.

Экспериментальная часть. Бензальацетомезитилен (т. пл. 63°) был получен по Фриделю-Крафтсу из мезитилена и хлорангидрида коричной кислоты с выходом 78% . β, β -Дифенилпропиомезитилен (т. пл. 82°) получен 1,4-присоединением бромистого фенилмагния к бензальацетомезитилену с выходом 61% . Все работы с броммагний-производными β, β -дифенилпропиомезитилена велись в токе чистого азота в аппаратуре, описанной в нашей работе (5).

Броммагнийэнолят β, β -дифенилпропиомезитилена I. К 68 мл отфильтрованного раствора $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ с концентрацией 0,27 г в 1 мл добавлено 100 мл абс. эфира и затем 25 г бензальацетомезитилена в 50 мл абс. эфира. Реакционная смесь нагрета на водяной бане в течение 3 час. и отогнан эфир до выпадения осадка, который отфильтрован, промыт несколько раз эфиром и высушен. Выход 27 г (54% от теории), после перекристаллизации из бензола + циклогексан 17 г. Полученный энолят — белый кристаллический порошок, содержащий 1 М эфира. Энолят I хорошо растворим в бензоле (при 18° 15,2 г в 100 мл бензола), бромистом этиле, почти нерастворим в эфире.

0,1220;	0,1078 г вещества:	2,39 мл,	2,12 мл AgNO_3 (0,1 N)
0,1776 г вещества:	0,1260 г Mg ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$) ₂ · 2H ₂ O		
	Найдено	%: Br 15,66,	15,74; Mg 4,95
$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{MgBr}$.	Вычислено	%: Br 15,82;	Mg 4,81

При разложении раствором хлористого аммония энолят дает количественно β, β -дифенилпропиомезитилен с т. пл. 82° .

Броммагнийэнолят β, β -дифенилпропиомезитилена II. К 48 мл эфирного раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ с концентрацией 0,21 г в 1 мл добавлено 50 мл абс. эфира и затем 25 г (эквивалентное количество) β, β -дифенилпропиомезитилена в 70 мл абс. эфира. Реакционная смесь нагрета в течение 1,5 час. и часть эфира отогнана. Выпавший осадок отфильтрован и промыт 4—5 раз эфиром. Получено 32 г (около 88% от теории) энолята, представляющего собой белый кристаллический порошок, содержащий 1 М кристаллизационного эфира. После перекристаллизации из смеси бензол + циклогексан осталось 16,6 г. Этот энолят почти нерастворим в эфире и в 10 раз меньше растворим в бензоле (1,5 г в 100 мл бензола при 18°), чем энолят I.

0,1136 г вещества:	2,21 мл AgNO_3 (0,1 N)
0,1064 г вещества:	0,0770 г Mg ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$) ₂ · 2H ₂ O

Найдено %: Br 15,58; Mg 5,05
C₂₈H₃₃O₂ MgBr. Вычислено %: Br 15,82; Mg 4,81

При разложении раствором хлористого аммония этот энолят, так же как и предыдущий, дает количественный выход β, β-дифенилпропиомезитилена с т. пл. 82°.

Взаимодействие энолята I с хлористым бензоилом. В бензольный раствор 5 г (0,01 M) энолята I влито 1,4 г (0,01 M) хлористого бензоила, смесь нагрета на водяной бане в течение 2 час., разложена раствором хлористого аммония и бензольный слой промыт два раза водой. После отгонки бензола твердый остаток (4,5 г) перекристаллизован из ацетона. Получено 2,2 г (55% от теории) бесцветного мелкокристаллического бензоата с т. пл. 158°. После второй перекристаллизации т. пл. 162°.

(Литературные данные: т. пл. 161° (3)).

5,220, 4,000 мг вещества: 16,420, 12,010 мг CO₂; 3,060, 2,430 мг H₂O

Найдено %: C 85,79, 85,98; H 6,56, 6,80
C₃₁H₂₈O₂. Вычислено %: C 86,08; H 6,52

Взаимодействие энолята II с хлористым бензоилом. Синтез проводился в тех же количествах и совершенно так же, как и предыдущий. После двух кристаллизаций из ацетона получено 1,9 г (47,5% от теории) бензоата с т. пл. 141°. Температура плавления после трех кристаллизаций 145°.

4,625, 4,585 мг вещества: 14,634, 14,510 мг CO₂; 2,700, 2,740 мг H₂O

Найдено %: C 86,35, 86,36; H 6,53, 6,68
C₃₁H₂₈O₂. Вычислено %: C 86,08; H 6,52

Литературные данные: т. пл. 142° (Колер (3)). Т. пл. смешанной пробы высокоплавкого и низкоплавкого бензоатов 123—128°. Ни при нагревании, ни при облучении ультрафиолетовым светом, ни при действии иода энолбензоаты β, β-дифенилпропиомезитилена друг в друга не превращаются.

Одинаковость энолятов тетраметиламмония. В бензольный раствор 4,6 г (0,009 M) энолята I в токе азота внесено 4 г (0,02 M) иодистого тетраметиламмония, смесь кипятилась 4 часа, добавлено 1,2 г (0,0085 M) хлористого бензоила и нагрето еще 2 часа. После такой же обработки, как в вышеописанных опытах бензоилирования, получено 1,2 г (31% от теории) бензоата с т. пл. 143° и смешанной пробой 145° и 0,4 г менее чистого вещества. Специальный опыт показал, что бензоат с т. пл. 162° при аналогичных условиях нагревания с (CH₃)₄NJ в свой стереоизомер не переходит. 4,55 г (0,009 M) энолята II в тех же условиях дали 1,4 г (37% от теории) бензоата с т. пл. 144—145° (после перекристаллизации).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 X 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Е. Борисов и И. Ф. Луценко, Юбилейный сб. АН СССР, 1, 1947, стр. 198. ² А. Н. Несмеянов и И. Ф. Луценко, ДАН, 59, 707 (1948). ³ E. P. Kohler, M. Tishler and H. Rotter, J. Am. Soc., 57, 2517 (1935). ⁴ R. C. Fuson, W. C. Fugate and C. H. Fisher, *ibid.*, 61, 2362 (1939); R. C. Fuson, C. H. Fisher, C. E. Uilyot and W. C. Fugate, J. Org. Chem., 4, 111 (1939); E. P. Kohler and R. B. Thompson, J. Am. Soc., 59, 887 (1937). ⁵ А. Н. Несмеянов и В. А. Сазонова, Изв. АН СССР, ОХН, № 4—5 (1941).