

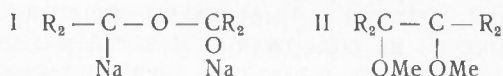
Б. М. МИХАЙЛОВ и Н. Г. ЧЕРНОВА

## СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 13 V 1952)

Вопрос о строении металлических соединений ароматических кетонов до сих пор оставался открытым, несмотря на большое число работ, посвященных его решению с помощью химических и физических методов исследования.

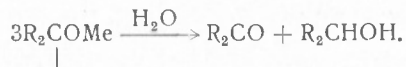
Бекман и Пауль (1), впервые наблюдавшие в 1891 г. реакцию между ароматическими кетонами и натрием в эфирной среде, приписывали получавшимся при этом окрашенным веществам строение I. Акри (2) придавал новым металлическим соединениям кетонов строение II, рассматривая их как алкоголяты пинаконов.



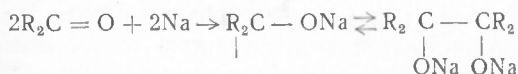
Позднее Шленк и сотр. (3-5), подробно изучавшие металлические соединения кетонов, высказали взгляд, что они представляют собой свободные радикалы, образующиеся путем присоединения одного атома металла к молекуле кетона (III). При избытке металла свободные радикалы, названные Шленком металлкетиллами, присоединяют атом металла и превращаются в двуметаллические соединения кетонов, которым придавали строение IV.



В пользу радикального строения металлкетиллов говорила их окраска, поведение по отношению к кислороду и образование при гидролизе смеси кетона и диарилкарбинола.



Представление Шленка о строении металлических соединений кетонов как свободных радикалов прочно утвердилось в химической литературе (6), и только в 1933 г. Бахм и (7) вновь поднял вопрос о строении металлкетиллов. На основании своих опытных данных он пришел к выводу, что «натриевые производные кетонов, так называемые металлкетиллы, не мономолекулярные свободные радикалы, но натриевые пинаколяты или равновесная смесь натрийкетиллов и натриевых пинаколятов, в которой равновесие почти полностью сдвинуто в сторону последних».



К этому заключению Бахмана привели наблюдения, что при гидролизе однометаллических соединений кетонов разбавленной уксусной кислотой гладко получаются пинаконы. Взгляды Бахмана на строение однометаллических соединений ароматических кетонов не получили признания, поскольку они не отражали всей совокупности свойств металкетиллов. Они, в частности, оказывались в противоречии с опытными данными по парамагнитной восприимчивости целого ряда металлических соединений кетонов, указывавшей с несомненностью на их радикальный характер (8).

Исходя из сведений о комплексной природе окрашенных органических соединений щелочных металлов (9), мы предположили, что и соединения кетонов со щелочными металлами также образуют комплексные соединения с ониевыми образователями, в частности с эфиром, применяемым в качестве среды при получении металкетиллов. С целью проверки этого предположения и выявления влияния комплексообразования в ряду металлических соединений кетонов на их строение, мы подвергли детальному изучению некоторые представители этого ряда соединений. Объектами исследования послужили литиевые и натриевые соединения бензофенона, *n*-фенилбензофенона, *n*-диметиламинобензофенона, флуорена и ксантона. Были изучены как монометаллические соединения кетонов, образующиеся в эфирной среде при взаимодействии равномолекулярных количеств кетона и металла или при действии избытка амальгамы на кетон, так и диметаллические соединения кетонов, получающиеся действием избытка металла на кетоны. Получаемые тем или иным способом кристаллические соединения кетонов с металлами анализировались по ранее описанной методике (9) на содержание металла и кетона, а также исследовались на способность проводить электрический ток. В результате было установлено следующее. Бензофенон, *n*-фенилбензофенон и флуоренон реагируют с одним эквивалентом лития с образованием соединений, содержащих на одну молекулу кетона один атом металла и почти не растворимых в эфире. Мононатровое соединение бензофенона, получающееся как при действии на кетон амальгамы натрия, так и избытка металла, обладает тем же составом и свойствами, что и упомянутые литиевые соединения (см. табл. 1). Этим соединениям, в согласии со взглядами Акри и Бахмана, несомненно, следует придать

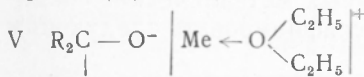
Таблица 1

Соединение	Найдено %		Вычислено %	
	органич. часть	металл	органич. часть	металл
$(C_6H_5)_2COLi-COLi(C_6H_5)_2$	95,12	3,41	96,33	3,67
$C_6H_5 \diagup COLi-COLi \diagdown C_6H_5$	96,63	2,53	97,39	2,61
$C_6H_5C_6H_4 \diagup COLi-COLi \diagdown C_6H_4C_6H_5$	94,85	3,96	96,29	3,71
$C_6H_4 \diagup COLi-COLi \diagdown C_6H_4$	85,97	11,01	88,79	11,21
$(C_6H_5)_2CONa-CONa(C_6H_5)_2$				

строение пинаколятов (II). С этим согласуются имеющиеся в литературе данные по диамагнитной восприимчивости монокристаллического соединения бензофенона и *n*-фенилбензофенона, указывающие на их нерадикальный характер (8).

Изучение монокристаллического соединения ксантона и мононатриевых соединений *n*, *n'*-диметиламинобензофенона и флуоренона показало, что эти соединения содержат комплексно связанный эфир в количестве одной молекулы на молекулу кетона (см. табл. 2). Эти ве-

щества растворимы в эфире, растворы их окрашены и проводят электрический ток; однако они более слабые электролиты, чем эфират трифенилметилнатрия (например, молекулярная электропроводность эфирата *n,n'*-диметиламинобензофеноннатрия при  $\nu = 58800$  равна  $2,4 \cdot 10^{-3}$  ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>). Из этих трех веществ только одно обследовалось в отношении магнитной восприимчивости (натриевое соединение *n,n'*-диметиламинобензофенона) и оказалось парамагнитным (8). Сходство в свойствах двух других соединений с натриевым соединением кетона Михлера позволяет сделать заключение о радикальном строении всех 3 названных веществ. Учитывая, кроме того, их состав и электропроводность, им следует придать строение комплексных ионных соединений со сложным анионом, включающим одновалентный отрицательный атом кислорода и трехвалентный радикальный атом углерода (V).



Образование пинаконов при гидролизе металлкетидов (I) разбавленной уксусной кислотой, наблюдавшееся Бахманом, в частности в случае натриевого соединения флуоренона, не противоречит, по нашему мнению, радикальному их строению, так как пинаконы могут получаться не только из пинаколятов, но и путем димеризации радикалов  $R_2COH$ , возникающих в качестве промежуточных соединений при гидролизе металлкетидов (V).

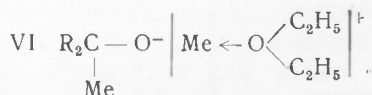
Следует указать, что ксантон при действии на него натрия претерпевает глубокие изменения, превращаясь частично в соединение фенольного характера. Образование сложных соединений, дающих при

Таблица 2

№№ соединений	Соединение	Комплекс в г			Эквиваленты			Найдено %			Вычислено % для эфирата			Вычислено % без эфира		
		комп-лекс	кетон	металлы	эфир	кетон	металлы	эфир	кетон	металлы	эфир	кетон	металлы	эфир	кетон	металлы
1	$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2 CO \cdot Na \cdot C_4H_{10}O$	5,2380	3,9885	0,3315	0,9180	1	0,97	0,83	76,44	6,33	17,53	73,43	6,29	20,28	92,41	7,89
2	Флуоренон $Na \cdot C_4H_{10}O$	4,4795	2,8095	0,3870	1,2830	1	1,08	1,09	62,72	8,64	28,64	64,97	8,27	26,73	88,68	11,32
3	Ксантон $Li \cdot C_4H_{10}O$	0,7488	0,5420	0,0201	0,1867	1	1,06	0,92	72,38	2,69	24,93	70,77	2,50	26,73	96,60	3,40
4	$(C_6H_5)_2C=O \cdot 2Li \cdot C_4H_{10}O$	3,7334	2,5356	0,4943	1,0035	1	2,01	0,97	67,93	5,20	26,87	67,42	5,44	27,44	92,90	7,10
5	$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot 2Li \cdot C_4H_{10}O$	4,8101	1,3055	0,0679	0,4367	1	1,93	1,16	72,42	3,75	24,13	74,59	4,01	21,40	94,90	5,10
6	$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C=O \cdot 2Na \cdot C_4H_{10}O$	1,9095	1,2450	0,2374	0,4271	1	2,14	1,19	65,20	12,43	22,37	68,25	12,16	19,59	84,88	15,12
7	Ксантон $2Li \cdot C_4H_{10}O$	0,4591	0,3305	0,0219	0,1067	1	1,90	0,86	71,99	4,77	23,24	69,04	4,88	26,08	93,38	6,62

гидролизе частично фенольные соединения, наблюдалось нами также при действии калия на бензофенон, *n*-фенилбензофенон и флуорен. Неясная картина наблюдалась также при изучении натриевого соединения фенилбифенилкетона.

Изучение диметаллических соединений кетонов, получающихся действием избытка металла на кетоны, показало, что они, так же как и металлкетилы, содержат комплексно связанный эфир в количестве одной молекулы на молекулу кетона. Были исследованы дилитиевые соединения бензофенона, *n*-фенилбензофенона и ксантона и натриевое соединение *n*-фенилбензофенона (см. табл. 2). Все эти соединения представляют собой яркоокрашенные, растворимые в эфире соединения, проводящие электрический ток. Последнее их свойство указывает на их ионное строение. Руководствуясь соображениями, высказанными нами по поводу строения двуметаллических соединений фенилированных этиленовых углеводородов и азометинов<sup>(9)</sup>, двуметаллические соединения ароматических кетонов должны содержать один атом металла в анионе, а другой в катионе. В силу большого сродства к электрону у кислорода по сравнению с углеродом отрицательный заряд в анионе локализуется у кислородного атома и, следовательно, атом металла в анионе должен быть ковалентно связан с атомом углерода. Таким образом, двуметаллическим соединениям кетонов следует придать строение (VI).



Укажем, что из исследованных нами комплексных соединений раньше исследовались моонатриевое соединение кетона Михлера<sup>(8)</sup> (было найдено 8% Na), моонатриевое соединение флуоренона<sup>(8)</sup> (4,8% Na) и динатриевое соединение *n*-фенилбензофенона<sup>(5)</sup> (14,51% Na), причем во всех случаях определялось только содержание металла. Неясны причины грубых аналитических ошибок в перечисленных определениях натрия.

На основании совокупности опытных данных металлические соединения ароматических кетонов возможно классифицировать следующим образом:

I класс. Однометаллические соединения кетонов  
Группа А. Пинаколяты металлов. Почти нерастворимые в эфире, диамагнитные соединения.

Группа Б. Металлкетилы — свободные радикалы. Комплексные соединения, растворимые в эфире, обладающие электропроводностью и парамагнетизмом.

II класс. Двуметаллические соединения кетонов  
Комплексные соединения, растворимые в эфире, обладающие электропроводностью.

Институт нормальной и патологической  
морфологии Академии медицинских наук СССР

Поступило  
3 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Beckmann u. T. Paul, Ann., 266, 1 (1891). <sup>2</sup> Acree, Am. Chem. J., 29, 604 (1903). <sup>3</sup> W. Schlenk u. T. Weickel, Ber., 44, 1183 (1911). <sup>4</sup> W. Schlenk u. A. Thal, Ber., 46, 2840 (1913). <sup>5</sup> W. Schlenk, J. Appenrodt, M. Michael u. A. Thal, Ber., 47, 473 (1914). <sup>6</sup> Stewart, Recent Advances in Organic Chemistry, 2, London, 1932, p. 335; P. Walden, Chemie d. freien Radikalen, Leipzig, 1924, S. 100. <sup>7</sup> W. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., 55, 1179 (1933). <sup>8</sup> E. Müller u. W. Janke, Zs. f. Elektr. ang. phys. Chem., 45, 380 (1939). <sup>9</sup> Б. М. Михайлов и Н. Г. Чернова, ДАН, 74, 939 (1950).