

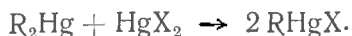
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. А. РЕУТОВ и С. С. ПОДДУБНАЯ

К ВОПРОСУ О СТЕРЕОХИМИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У ТЕТРАЭДРИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

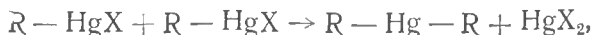
Широко исследованы кинетика и стереохимия нуклеофильного замещения у предельного углеродного атома (см., например, (1)). Теория механизма этих реакций Ингольда и Хьюгса (2) сводит нуклеофильные замещения к бимолекулярному типу (S_N2), текущему с вальденовским обращением, и мономолекулярному типу (S_N1), якобы проходящему через предварительную диссоциацию на ионы и сопровождающемуся частичной или полной рацемизацией (в случае замещения у асимметрического углерода). В эту теорию, базирующуюся на одностороннем экспериментальном материале, как показывают экспериментальные исследования Свэна (3), необходимо внести коренные поправки.

Что касается электрофильных замещений, то известны многочисленные работы по кинетике электрофильных замещений в ароматическом ряду. В этом ряду невозможно, очевидно, обычными методами проследить стереохимию явления. Электрофильное замещение у олефинового углерода, как показали работы одного из нас и А. Е. Борисова (4), протекает без обращения (цис-транс) конфигурации. По поводу электрофильных замещений у тетраэдрического углерода ни с кинетической стороны, ни со стереохимической практически ничего не известно.

Цель настоящего исследования заключалась в выяснении стереохимической стороны электрофильного замещения у тетраэдрического углеродного атома. В качестве одного из примеров такого рода замещения мы избрали реакцию типа



Вряд ли можно сомневаться в том, что реакции этого типа, где в качестве реагентов может участвовать как галоидная ртуть, так и сильно электролитически диссоциирующие соли ртути (5), представляют собой реакции электрофильного замещения. В качестве второго примера такого рода замещения была избрана реакция типа

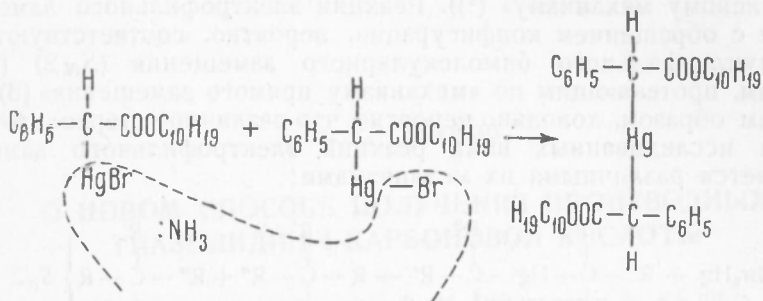


протекающая под действием аммиака и, без сомнения, представляющая собой гетеролитическую реакцию электрофильного замещения.

Объекты исследования — два диастереомера *l*-ментилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты и два диастереомера *l*-ментилового эфира α -меркур-бис-фенилуксусной кислоты — мы получили следующим путем.

достигается действием тока аммиака в хлороформном растворе. Каждый из диастереомеров дает свой единственный продукт симметризации: из броммеркурэфира с т. пл. 161—162° и $[\alpha]_D^{18} -95^\circ$ получен меркур-бис-эфир с т. пл. 119—122° и $[\alpha]_D^{18} -21,4^\circ$; из броммеркурэфира с т. пл. 152—154° и $[\alpha]_D^{18} -49,3^\circ$ получен меркур-бис-эфир с т. пл. 118—120° и $[\alpha]_D^{18} -7,7^\circ$.

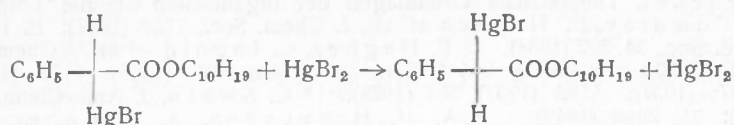
Результат этот можно правдоподобно объяснить только предположив, что при симметризации в продукте реакции сохраняется конфигурация углерода обоих участвующих в процессе молекул броммеркурэфира.



Таким образом, данный случай электрофильного замещения протекает с сохранением конфигурации у углерода.

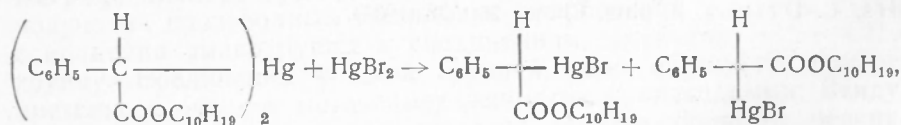
При воздействии бромной ртути в кипящем ацетоновом растворе на каждый из диастереомеров меркур-бис-эфира получается одна и та же равномолекулярная смесь диастереомеров α -броммеркурэфира с $[\alpha]_D^{18} -72,5^\circ$.

В глухих опытах показано, что кипячение ацетонового раствора α -броммеркурэфира не приводит к рацемизации. Кипячение ацетонового раствора α -броммеркурэфира с бромной ртутью медленно рацемизует конфигурацию у α -углеродного атома. Этот процесс идет много медленнее, чем взаимодействие бромной ртути с меркур-бис-эфиром в тех же условиях. Наконец, кипячение ацетонового раствора бромной ртути с тем или другим меркур-бис-эфиром в присутствии броммеркурэфира ограничивается реакцией первых двух реагентов и вовсе не вызывает рацемизации последнего. Таким образом, побочные причины рацемизации в наших опытах в виде реакции



исключены.

Поскольку меркур-бис-эфир имел чистую *l, l*- (или *d, d*-) конфигурацию по α -углеродным атомам и поскольку, несомненно, атака HgBr_2 направлялась по одному у α -углероду



постольку ясно, что реакция шла с обращением конфигурации.

Таким образом, здесь мы впервые констатируем реакцию электрофильного замещения у тетраэдрического углерода, текущую с обращением конфигурации.

