

Д. Н. КУРСАНОВ и З. Н. ПАРНЕС

О РЕАКЦИЯХ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА α , β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 4 VI 1953)

Изучение протонной подвижности атомов водорода α , β -ненасыщенных кетонов представляет интерес вследствие того, что обе характерные для этих веществ группировки, этиленовая связь и карбонильная группа, каждая в отдельности обладает способностью значительно усиливать протонную подвижность атомов водорода в молекуле органического вещества по сравнению с протонной подвижностью атомов водорода в молекулах, лишенных этих групп. В частности, исследованиями обменоспособности насыщенных кетонов твердо установлено, что карбонильная группа в сильной степени повышает протонную подвижность атомов водорода при соседних с карбонильной группой атомах углерода (¹). Это проявление внутримолекулярного взаимного влияния атомов получило название сопряжения связей. Сторонники концепции резонанса или мезомерии трактуют этот вопрос с позиций указанной концепции. В ряде дискуссий и статей советскими химиками была показана ошибочность и несостоятельность концепции резонанса или мезомерии, противоречащих теории химического строения А. М. Бутлерова. К своему большому сожалению, один из авторов настоящей работы (Д. Н. Курсанов) для объяснения особенностей реакционной способности ароматических эфиров (³) воспользовался некоторыми представлениями мезомерно-резонансной концепции. Трактовка особенностей реакционной способности ароматических эфиров, данная в упомянутой статье, является ошибочной. В действительности же как проявления сопряжения связей, так и особенности реакционной способности ароматических эфиров объясняются внутримолекулярным взаимным влиянием атомов, представление о котором было создано А. М. Бутлеровым еще на заре теории химического строения и развито трудами В. В. Марковникова.

Повышенная протонная подвижность атомов водорода этиленовых соединений по сравнению с подвижностью атомов водорода в насыщенных углеводородах (кажущаяся естественной из сопоставления членов ряда этан, этилен, ацетилен) недавно получила экспериментальное подтверждение в работе А. И. Шатенштейна и др., установивших, что этиленовые углеводороды в жидком аммиаке в присутствии амида калия проявляют обменоспособность, в то время как насыщенные углеводороды в этих условиях не обменоспособны (²). Казалось, можно было предполагать, что и в α , β -ненасыщенных кетонах под влиянием этих обоих согласованно действующих факторов атомы водорода будут обладать также повышенной протонной подвижностью. Для изучения протонной подвижности атомов водорода в α , β -ненасыщенных кетонах мы воспользовались методом дейтеробмена.

Исследуемые кетоны нагревались с обогащенной дейтерием водой в растворе диоксиана в присутствии малых количеств сильного органического основания — N, N'-диметил- α -пиридонимина, взятого нами по совету Я. Л. Гольдфарба.

Опыты показали, что все исследованные насыщенные кетоны (метилэтилкетон I, метилгексилкетон II, циклогексанон III) в избранных нами

условиях обменивают все атомы водорода, связанные с углеродами, соседними с карбонильной группой (см. табл. 1). α , β -ненасыщенные кетоны — дибензальацетон (IV), бензальпинаколин (V), бензальацетофенон (VI) — в этих же условиях, а также за более длительное время практически вовсе не вступают в реакцию водородного обмена (см. табл. 1).

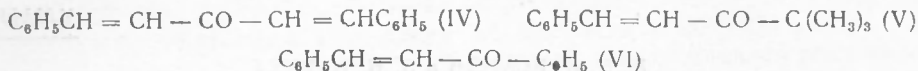
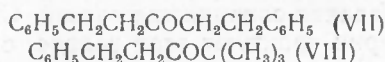


Таблица 1

Вещество	Продолжит. нагревания в час.	Расчет в γ	Опыт в γ	Опыт в % от расчит. величины
Насыщенные кетоны				
Метилэтилкетон	20	1415	1100	78
Метилгексилкетон	20	2160	1880	87
Циклогексанон	26	2165	2000	92
α , β -ненасыщенные кетоны				
Дибензальацетон	24	1855	0	0
	34	1855	7	0
	50	1760	150	8
Бензальпинаколин	20	1520	55	4
	40	1520	125	8
Бензальацетофенон	22	1765	37	2
	50	1940	125	6

Для того чтобы проверить, действительно ли отсутствие водородного обмена у дибензальацетона, бензальпинаколина и бензальацетофенона является следствием наличия этиленовой связи в α , β -положениях, мы провели селективное гидрирование (IV) и (V) по этиленовым связям. Оказалось, что полученные при этом дибензалацетон (VII) и бензальпинаколин (VIII) в наших условиях вступают в реакцию водородного обмена (см. табл. 2).



Из полученных нами экспериментальных данных можно сделать вывод, что в α , β -ненасыщенных кетонах, в противоположность насыщенным кетонам, атомы водорода, находящиеся при α -углероде, стоящем при двойной связи, не вступают в реакцию водородного обмена с утяжеленной водой.

Повидимому, это связано со следующим: в молекулах α , β -ненасыщенных кетонов возможно два направления сопряжения. Одним из них (А) является сопряжение между π -связью карбонильной группы и σ -связью С—Н-группы. Результатом этого должна была бы явиться протонная подвижность атома водорода при α -С. Второе направление (Б) заключается в сопряжении π -связи карбонильной группы с π -связью между α - и β -атомами углерода. Отсутствие водородного обмена у α , β -непредельных кетонов показывает, что в конкуренции σ , π -сопряжения с π , π -сопряжением осуществляется π , π -сопряжение (Б), а σ , π -сопряжение (А) оказывается подавленным.

Представляло интерес исследовать обменоспособность форона (IX) и β , β' -диметилдивинилкетона (X). В противоположность ранее исследованным веществам, в молекулах которых сопряженные системы связей замкнуты в циклы, молекулы форона и β , β' -диметилдивинилкетона обладают незамкнутыми системами сопряженных связей

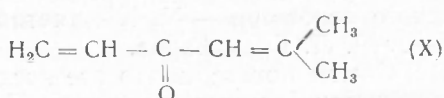
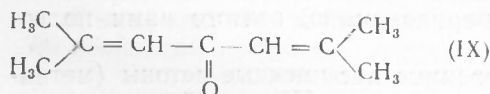


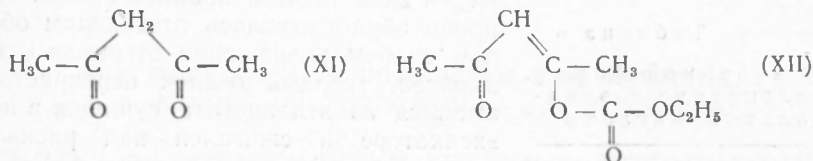
Таблица 2

Гидрированные α , β -ненасыщенные кетоны

Вещество	Продолжит. в час.	Расчет в γ	Опыт в γ	% от расчит. величины
Дибензалацетон	20	2005	1520	76
Бензальпинаколин	21	1160	875	44

Опыты показали, что в водородном обмене этих веществ участвуют атомы водорода метильных групп, которым, следовательно, в этих системах сообщается протонная подвижность (см. табл. 3). Это является новым случаем перенесения реакционного центра от α - к γ -атому углерода, причем π -связь между α - и β -углеродами служит передатчиком влияния карбонильной группы.

Влияние двойной связи на протонную подвижность атомов водорода было изучено также на примерах ацетилаcetона (XI) и этилугольного эфира энольной формы ацетилаcetона (XII):



Сравнительное изучение обменоспособности этих веществ, в полном соответствии с изложенным выше, показало резкое различие. В одинаковых условиях (XI) обменивает 2 атома водорода, а (XII) вовсе не вступает в реакцию водородного обмена (см. табл. 4).

Таблица 3

Форон и β , β' -диметилдивинилкетон

Вещество	Катализатор	Время в час.	Растворитель	Расчет в γ	Опыт в γ
β , β' -диметилдивинилкетон Форон	K_2CO_3	29	Диоксан	2Н-540	645
	K_2CO_3	30	" —	2Н-415	595
	K_2CO_3	113	" —	2Н-4590	2880
	Диметилпиридонимин	51	Диоксан	2Н-3230 12Н-8220	6475

Экспериментальная часть *

Опыты проводились в растворе сухого и тщательно очищенного (4) диоксана. В качестве катализатора применялся N, N'-диметил- α -пиридонимин с т. кип. 85—86° при 7 мм **. Так как N, N'-диметил- α -пиридонимин легко вступает во взаимодействие с углекислотой, давая соли, мы хранили его в ампулах. При постановке опытов ампулы разбивались под слоем жидкости. После опытов из раствора выделялся кетон перегонкой. Кетон большей частью содержал некоторое количество катализатора, для удаления которого раствор насыщался сухим CO_2 . Выпавший при этом осадок отфильтровывался и кетон вновь перегонялся.

Исследование на содержание дейтерия проводилось согласно принятой в лаборатории методике (6). Результаты опытов собраны в таблицы. Приводим описание отдельных опытов.

Метилэтилкетон был перегнан на колонке в 25 теоретических тарелок и имел следующие константы: т. кип. 78,4—78,5° при 729 мм; n_D^{21} 1,3791. 9,89 г метилэтилкетона, 1,10 г утяжеленной на 15 000 γ воды, 0,08 г N, N'-диметил- α -пиридонимина и 20 мл диоксана нагревались в запаянной ампуле на кипящей водяной бане 20 час. По окончании

* В работе принимала участие Р. Г. Кононова.

** N, N'-диметил- α -пиридонимин любезно предоставлен нам Я. Л. Гольдфарбом и М. А. Прянишниковой. Пользуемся случаем принести им нашу благодарность.

опыта раствор сушился сульфатом магния и перегонялся на колонке. Метилэтилкетонная фракция сушилась поташом и перегонялась из колбочки Фаворского. Т. кип. 79,1—79,5°, n_D^{20} 1,3795. Полученная от сжигания кетона вода имела избыточную плотность 1100 γ вместо 1415 γ , рассчитанной для обмена 5Н.

Дибензальацетон был получен конденсацией ацетона с бензальдегидом (6) и имел. т. пл. 111,5—112,0°. 3,0 г дибензальацетона, 1,50 г утяжеленной на 15 000 γ воды, 0,2 г N, N'-диметил- α -пиридоними-на, 20 мл диоксана в запаянной ампуле нагревались на водяной бане.

Через 24 и 34 часа брались пробы. Каждая проба обрабатывалась следующим образом: при слабом разряжении отгонялись вода и диоксан, твердый осадок перекристаллизовывался из этилацетата, сушился в вакуум-эксикаторе и сжигался над раскаленной окисью меди.

Дибензилацетон был получен селективным гидрированием свежеперекристаллизованного дибензальацетона над Pt на угле + 1 мл раствора PdCl₄, в утке на холоду. Полученный кетон имел т. кип. 203—204°, n_D^{20} 1,5586.

Таблица 4
Эфир энольной формы
ацетилацетона этил-
угольной кислоты

Время в час.	Расчет в γ	Опыт в γ	% от расчит. величины
20	1250	57	4
20	1260	45	3

Бензальпинаколин был получен конденсацией пинаколина с бензальдегидом и имел константы: т. кип. 140—141° при 8 мм; т. пл. 40—41°. Литературные данные (8): т. кип. 144—145° при 10 мм, т. пл. 41° (43°).

Бензилпинаколин был получен гидрированием бензальпинаколина в растворе спирта в утке над Pt на угле + 1 мл раствора PdCl₄. Гидрирование 0,1 моля продолжалось 20 мин. Полученное вещество имело т. кип. 130° при 11 мм, т. пл. оксима 95,5—96,5°. Литературные данные (9): т. кип. 153° при 40—42 мм, т. пл. оксима 95°.

Бензальацетофенон был получен конденсацией ацетофенона с бензальдегидом (11) и имел т. пл. 56—57°.

Форон был получен конденсацией ацетона под действием сухого газообразного хлористого водорода (10) и очищен фракционной перегонкой и центрифугированием. Взятый в опыты форон имел т. заст. 27,5°. Литературные данные: т. пл. 28°.

β, β' -диметилдивинилкетон был получен из смеси его моно- и диметоксипроизводных отщеплением метанола в присутствии *n*-толуол-сульфокислоты (11) и имел т. кип. 48,5—49,0° при 13 мм.

Этилугольный эфир энольной формы ацетилацетона был получен действием этилового эфира хлоругольной кислоты на Na-ацетилацетон (12, 13) и имел следующие константы: т. кип. 118—119,0° при 20 мм; d_4^{20} 1,0791; n_D^{20} 1,4485; $MR_{\text{выч}}$ 41,98; $MR_{\text{найд}}$ 42,7.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
21 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Ф. Вонхоффер, Trans. Farad. Soc., 34, 252 (1938); К. Ф. Вонхоффер, O. Reitz, Z. phys. Chem., A 179, 135 (1937). ² А. И. Шатенштейн, Н. М. Дыхно и др., 79, 479 (1951); А. И. Шатенштейн, Л. Н. Васильева и др., ДАН, 85, 381 (1952). ³ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, ДАН, 65, 847 (1949). ⁴ K. Hess, H. Frahm, Ber., 71, 2629 (1938). ⁵ А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 592 (1949). ⁶ Ч. Конард, М. Долливер, Синт. орг. преп., 2, М., 1949, стр. 179. ⁷ Дж. А. Хилл, Г. М. Браман, Синт. орг. преп., 1, 1949, стр. 79. ⁸ G. A. Hill, C. S. Spear, J. S. Lachowicz, J. Am. Chem. Soc., 45, 1557 (1923). ⁹ G. A. Hill, C. S. Spear, J. S. Lachowicz, ibid., 45, 1561 (1923). ¹⁰ Л. Ортнер, Л. Райхель, Практикум по орган. химии, М. — Л., 1932, стр. 94. ¹¹ И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 545, 1940. ¹² L. Claisen, Lieb. Ann., 277, 162 (1893). ¹³ Г. Адкинс, Дж. Рейни, Синт. орг. преп., 3, 1952, стр. 93.