

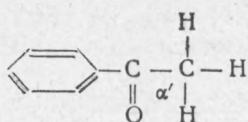
З. Н. ПАРНЕС и член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

О ВЛИЯНИИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ ВОДОРОДА НЕНАСЫЩЕННЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

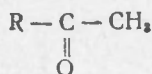
В нашей предыдущей работе ⁽¹⁾ было показано, что насыщенные кетоны легко вступают в реакцию водородного обмена с тяжелой водой в присутствии органического основания — NN'-диметил- α -пиридонимина. При этом в реакциях водородного обмена принимают участие только атомы водорода, связанные с соседними с карбонильной группой углеродами (C_{α}).

Напротив, кетоны, имеющие в α, β -положении этиленовую (или ароматическую) связь и не имеющие водородов при C_{γ} (добензальацетон, бензальпинаколин, бензальацетофенон), в тех же условиях вовсе не вступают в реакцию водородного обмена. Отсутствие обменоспособности у этих кетонов мы объяснили тем, что в конкуренции двух возможных для этих веществ направлений сопряжения: сопряжения π -связи карбонильной группы с σ -связью $C_{\alpha}-H$ (вызывающего водородный обмен) и π -связи карбонильной группы с π -связью этиленовой группы (не вызывающего обмена), побеждает π, π -сопряжение, а π, σ -сопряжение оказывается подавленным.

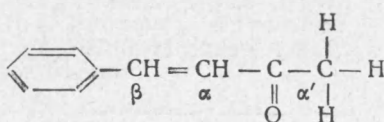
Нас интересовал вопрос, будет ли оказывать влияние этиленовая (или ароматическая) связь, находящаяся в α, β -положении к карбонильной группе, на подвижность атомов водорода при α' -атоме углерода, находящемся по другую сторону от карбонильной группы. Для этого мы изучили реакцию водородного обмена в метильной группе ацетофенона (I) и бензальацетона (II)



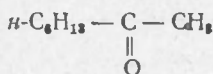
I



III



II



IV

Оказалось, что оба кетона вступают в реакцию водородного обмена с D_2O в присутствии NN'-диметил- α -пиридонимина, причем в реакциях водородного обмена принимают участие 3 атома водорода. Так, при нагревании ацетофенона с утяжеленной водой при 100° в течение 5 час. в реакцию водородного обмена вступают 2,90 атома водорода (считая коэффициент распределения за единицу). Бензальацетон в тех же условиях обменивает 2,80 атома водорода. Увеличение времени нагревания до 50 час. приводит к обмену 2,85 атома водорода.

Из этих опытов следует, что взаимодействие карбонильной группы с этиленовой (или ароматической) связью, расположенной по одну

сторону от карбонильной группы, не снимает взаимодействия этой же карбонильной группы с $C_{\alpha'}-H$ -связями, расположенными по другую сторону от карбонильной группы.

Эти результаты ставят вопрос, оказывает ли вообще какое-нибудь влияние природа радикала R в кетонах (III) на подвижность водородов метильной группы, находящейся по другую сторону от карбонильной группы, или же сопряжения радикала R и метильной группы с карбонильной группой осуществляются вполне независимо друг от друга.

Таблица 1

Соотношение веществ: на 0,1 г-моля кетона взято 0,05 г-моля утяжеленной воды, 0,08 г диметилпиридонимина и добавлен диоксан до общего объема 50 мл (температура 20°, продолжительность опытов 95 час.)

К е т о н	Расчет в $\gamma/\text{см}^3$	Опыт в $\gamma/\text{см}^3$	Получ. величина в % от расчетн.
Метилгексилкетон .	1840	100	5
Циклопентанон . . .	1750	125	7
Ацетофенон	2100	420	20
Бензальацетон . . .	2550	695	27

Сравнение обменоспособности метилгексилкетона (IV), ацетофенона и бензальацетона показывает, что скорость реакции водородного обмена двух последних кетонов значительно больше, чем первого (см. табл. 1). В этом, повидимому, проявляется большая электроноакцепторность фенильной и стирильной групп по сравнению с алкильной.

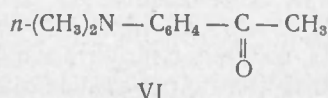
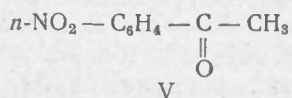
Для подтверждения этого вывода мы ввели еще более электроноакцепторную группу, чем фенильная и стирильная, а именно, *n*-нитрофенильную. Оказалось, что *n*-нитроацетофенон (V) вступает

Таблица 2

Соотношение веществ: на 0,03 г-моля кетона взято 0,07 г-моля утяжеленной воды, 0,07 г диметилпиридонимина и добавлен диоксан до общего объема 50 мл (температура 20°, продолжительность опытов 480 час.)

К е т о н	Расчет в $\gamma/\text{см}^3$	Опыт в $\gamma/\text{см}^3$	Получ. величина в % от расчетн.
<i>n</i> -Нитроацетофенон .	5460	5160	95
Ацетофенон	4500	1130	25
<i>n</i> -Диметиламиноацетофенон	2000	250	12

в реакцию обмена значительно быстрее, чем ацетофенон. В противоположность этому уменьшение электроноакцепторных свойств группы R уменьшает также и скорость обмена. Так, *n*-диметиламиноацетофенон (VI) вступает в реакцию водородного обмена медленнее, чем ацетофенон (табл. 2 и 3).



Полученные данные показывают, что природа радикала в кетонах (III) оказывает существенное влияние на подвижность атомов водородной метильной группы. А именно, с увеличением электроноакцепторности радикала *R* увеличивается скорость водородного обмена. При этом изученные нами радикалы располагаются в следующие ряды:

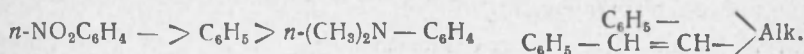


Таблица 3

Соотношение веществ: на 0,1 г-моля ацетофенона взято 0,08 г-моля утяжеленной воды, 0,07 г диметилпиридонимина и добавлен диоксан до общего объема 50 мл; на 0,05 г-моля *p*-нитроацетофенона взято 0,08 г-моля утяжеленной воды, 0,07 г диметилпиридонимина и диоксана до 50 мл

Продолжит. опыта в час.	Ацетофенон Расчет 2110γ		<i>p</i> -Нитроацетофенон Расчет 3880γ	
	Опыт в γ/см*	% обмена	Опыт в γ/см*	% обмена
20	210	10	925	24
45	320	15	1450	37
95	420	20	2330	60

Описание опытов

Опыты проводились в растворе сухого диоксана. *N,N'*-диметил- α -пиридонимин добавляли в стеклянной ампулке, которую разбивали под слоем раствора. По окончании опыта кетон выделяли и очищали повторной перегонкой или перекристаллизацией из инертного растворителя. Кетон сжигали над окисью меди и определяли избыточную плотность воды сжигения. Метилгексилкетон* имел т. кип. 173,0° при 760 мм; n_D^{20} 1,4156; d_4^{20} 0,8186.

Циклопентанон был получен из адипиновой кислоты и Ba(OH)₂ и имел следующие константы: т. кип. 128,5—129,0° при 741 мм; n_D^{20} 1,4369.

Ацетофенон был очищен перегонкой на колонке в 25 теоретических тарелок. Т. кип. 102,0—102,5° при 30 мм; d_4^{20} 1,0279, n_D^{20} 1,5341.

Бензальацетон был получен по способу, описанному в (2). Т. пл. 40,5—41,0° из петролейного эфира.

Таблица 4

Соотношение веществ: 0,06 г-моля утяжеленной воды, 0,07 г диметилпиридонимина, ацетофенон и добавлен диоксан до общего объема 25 мл

Продолж. опыта в час.	Ацетофенон в г-мол.					
	0,01		0,05		0,10	
	Избыточная плотность воды сжигения					
	в γ/см ³	в %*	в γ/см ³	в %*	в γ/см ³	в %*
50	825	10	1010	20	1505	50
200	1880	23	2815	60	2345	80

* В процентах от величины, рассчитанной для обменного равновесия.

* Метилгексилкетон был любезно предоставлен нам Г. А. Тарасовой, которой мы выражаем нашу благодарность.

n-Нитроацетофенон* имел т. пл. 80—81° из водного спирта.

n-Диметиламиноацетофенон — т. пл. 105,0—105,5°.

Сравнение экспериментальных данных по обмену ацетофенона, приведенных в табл. 2 и 3, показывает, что уменьшение концентрации ацетофенона сильно замедляет реакцию водородного обмена. Приводимые в табл. 4 данные служат дальнейшим экспериментальным подтверждением этого факта.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
18 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, ДАН, **91**, № 5, 1125 (1953). ² Синтезы органических препаратов, **1**, 76 (1949).

* *n*-Нитроацетофенон был любезно предоставлен нам проф. М. Я. Крафтом, которому мы выражаем нашу признательность.