

УДК 546.443

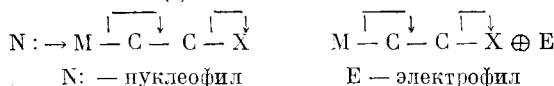
ХИМИЯ

А. К. ПРОКОФЬЕВ, О. Ю. ОХЛОБИСТИН

# К ВОПРОСУ О СОДЕЙСТВИИ В РЕАКЦИЯХ β-ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 27 XII 1971)

Известно, что металлоорганические соединения, содержащие в β-положении сильные электроотрицательные заместители, обычно легко претерпевают β-элиминирование, что объясняют σ,σ- и σ,π-сопряжением в момент нуклеофильной атаки на атом металла (<sup>1-3</sup>) или образованием ониевого комплекса в β-положении (<sup>4</sup>):



Ранее на примере цис-β-хлорвинилртути мы показали, что β-элиминирование не имеет места при внутримолекулярной координации между атомом ртути и электронодонорным атомом хлора (<sup>5</sup>), поскольку в этом случае невозможна нуклеофильная атака (в том числе и нуклеофильное содействие (<sup>6</sup>)) на металл. В остальных случаях при достаточно сильных акцепторных свойствах X должен проявляться динамический эффект сопряжения. В этой связи можно было бы ожидать, что при таких заместителях, как трифторметильная или тринитрометильная группы, действие нуклеофильных реагентов приведет к β-элиминированию.

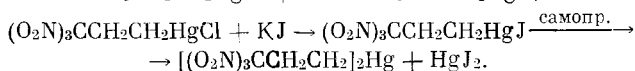
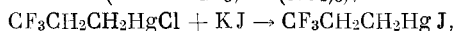
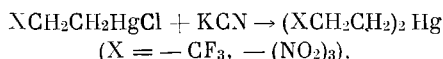
Спектры п.м.р. (в CCl<sub>4</sub>) \*

Т а б л и ц а 1

| Соединение                                                                                   | δ, м.д.                         |                    | J, гц                           |                                 |                                 |                                 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                                                                                              | CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> Hg | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> <sup>α</sup> Hg | CH <sub>2</sub> <sup>β</sup> Hg |
| CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>β</sup> CH <sub>2</sub> <sup>α</sup> HgCl               | 2,55                            | 1,99               | 7,9                             | 10,1                            | 223,0                           | 226,0                           |
| CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>β</sup> CH <sub>2</sub> <sup>α</sup> HgJ                | 3,06                            | 2,09               | 6,8                             | 10,1                            | 198,0                           | 217,5                           |
| (CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>β</sup> CH <sub>2</sub> <sup>α</sup> ) <sub>2</sub> Hg | 2,48                            | 1,15               | 7,9                             | 10,5                            | 110,4                           | 109,5                           |

\* Относительно гексаметилдисилогксана.

С целью проверки этого предположения мы изучили действие иодистого и цианистого калия, а также аммиака на γ-трифтор- и γ-тринитропропилртути. Аммиак не реагировал с указанными соединениями, а соли калия привели к продуктам замещения и симметризации без выделения этилена:



Строение γ-трифторпропильных производных ртути доказано спектрами я.м.р. (табл. 1 и 2). Как следует из спектра я.м.р. F<sup>19</sup> (табл. 2) в молекуле

хлористой  $\gamma$ -трифторпропилртути отсутствует координационное взаимодействие между атомами фтора и ртути (по крайней мере в  $\text{CCl}_4$ ) вследствие очень малой  $J_{\text{CF}_3\text{Hg}}$ .

По-видимому, в элементоорганических соединениях атом фтора в  $\gamma$ -положении не обладает донорными свойствами, так как  $\gamma$ -трифторпропилмагнийхлорид устойчив в эфире <sup>(7)</sup>, а  $\gamma$ -трифторпропилдифторбор практически не разлагается вплоть до  $160^\circ\text{C}$  <sup>(8)</sup>.

Складывается впечатление, что  $\beta$ -элиминирование проходит только в том случае, если заместитель в  $\beta$ -положении обладает неподеленной парой электронов, т. е. способен к образованию ошневого комплекса с электро-

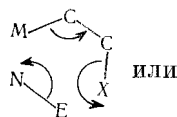
Т а б л и ц а 2  
Спектры я.м.р.  $\text{F}^{19}$  (в  $\text{CCl}_4$ ) \*

| Соединение                                       | $\delta \text{CF}_3$ , м.д. | $J$ , гц                 |                        |
|--------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|
|                                                  |                             | $\text{CH}_2\text{CF}_3$ | $\text{CF}_3\text{Hg}$ |
| $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$   | 10,65                       | 10,0                     | 6,4                    |
| $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgI}$    | 10,98                       | 10,0                     | —                      |
| $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Hg}$ | 10,14                       | 10,6                     | 21,2                   |

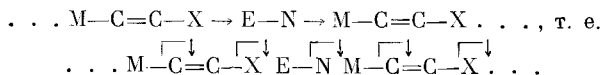
\* Относительно трифторуксусной кислоты.

Приходится признать, что передача заряда по цепи  $\sigma, \sigma$ -сопряжения воз-

можна только внутри циклического переходного состояния



линейных структур типа



Иными словами, для  $\beta$ -элиминирования необходима согласованная атака нуклеофила на металл и электрофила на  $\beta$ -заместитель, имеющего неподеленные пары электронов. В какой-то мере такая согласованная атака аналогична содействию при гетеролитическом замещении; поскольку в образовании координационного переходного комплекса участвует 1,3-сопряженная система, такой эффект можно было бы назвать «сопряженным содействием».

Спектры я.м.р. снимались на спектрометре «Хитачи Перкин — Эльмер R-20» с рабочей частотой 60 Мгц.

$\gamma$ -Тринитропропилмеркурхлорид получен по <sup>(9)</sup> с выходом 90%, т. пл.  $145\text{--}146^\circ$  (из хлороформа). По данным <sup>(9)</sup> т. пл.  $142^\circ$ .

Бис-( $\gamma$ -тринитропропил)-ртуть. К 0,20 г цианистого калия в 25 мл спирта добавлено 0,33 г  $\gamma$ -тринитропропилмеркурхлорида. После полуторачасового размешивания спирт удален, а продукт экстрагирован кипящим хлороформом. Получено 0,20 г (выход 90%) продукта, т. пл.  $159\text{--}160^\circ$ . По данным <sup>(9)</sup> т. пл.  $155^\circ$ .

$\gamma$ -Трифторпропилмеркурхлорид. К реактиву Гриньяра из 4,8 г Mg и 29 г  $\gamma$ -трифторпропилхлорида в 125 мл эфира (инициировано бромом) добавлено 53,4 г сулемы. После полуторачасового кипячения смесь разложена разбавленной  $\text{HCl}$ , эфир отогнан. Продукт отфильтрован, прокипячен два часа с 3%  $\text{HCl}$ , отфильтрован, растворен в бензоле и прокипячен с углем полтора часа. После отгонки бензола получено 57,6 г про-

дукта (выход 86,5%) с т. пл. 73,2—73,6° (дважды из бензола — гексана 1:8).

Найдено %: С 10,82; Н 1,28  
 $C_3H_4F_3ClHg$ . Вычислено %: С 10,82; Н 1,24

Бис-(γ-трифторпропил)-ртуть. К 13,30 г γ-трифторпропил-меркурхлорида в 25 мл спирта добавлено 10,40 г цианистого калия в 20 мл воды. После перемешивания в течение полутора часов добавлен бензол. Органический слой отделен и высушен сульфатом магния. После разгонки получено 3,0 г продукта (выход 50%, считая на прореагировавшее исходное соединение), т. кип. 83,0° / 18 мм,  $n_D^{20}$  1,4093.

Найдено %: С 18,52; Н 2,12  
 $C_6H_8F_6Hg$ . Вычислено %: С 18,26; Н 2,04

Получена также фракция с т. кип. 160° / 2,5 мм, которая вскоре закристаллизовалась с т. пл. 72°. Это исходное соединение.

γ-Трифторпропилмеркуриодид. Смесь 10 г γ-трифторпропилмеркурхлорида и 16,6 г иодистого калия в 90 мл спирта размешивалась 2,5 часа и оставлена на ночь. После растворения осадка в воде добавлен бензол. Органический слой высушен сульфатом магния. Получено 7,1 г продукта (выход 56%) с т. пл. 49,5—50,5°. После возгонки при 60° / 2 мм продукт плавился при 51—51,3°. По данным (<sup>10</sup>) т. возг. 60°.

Найдено %: С 8,47; Н 0,84  
 $C_3H_4F_3HgI$ . Вычислено %: С 8,49; Н 0,95

Авторы выражают благодарность П. В. Петровскому за снятие и расшифровку спектров я.м.р.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
17 XII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, А. К. Кочетков, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 657. <sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, ДАН, 59, 707 (1948).  
<sup>3</sup> А. Н. Несмеянов, Уч. зап. Московск. ун-в., в. 32, 5 (1950). <sup>4</sup> W. Kitching, Organomet. Chem. Rev., 3, 61 (1968). <sup>5</sup> A. N. Nesmeyanov, A. K. Prokofjev et al., J. Organomet. Chem. (in press). <sup>6</sup> R. Dessy, F. Paulik, J. Chem. Educ., 40, 185 (1963). <sup>7</sup> E. T. McBee, J. Am. Chem. Soc., 70, 2910 (1948). <sup>8</sup> Y. R. Phillips, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., 1962, 94. <sup>9</sup> В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Т. И. Годовикова, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1042. <sup>10</sup> R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1949, 2856.