

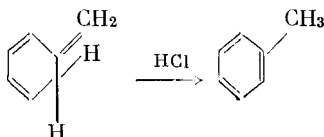
УДК 547.254.9:541.124+542.92

ХИМИЯ

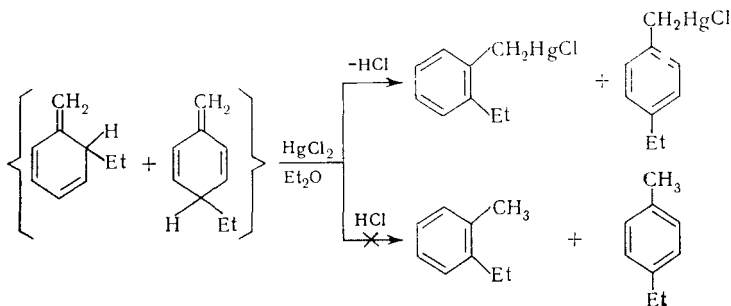
В. И. РОЗЕНБЕРГ, В. А. НИКАНОРОВ, В. И. САЛИКОВА,
Ю. Г. БУНДЕЛЬ, академик О. А. РЕУТОВ

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ПРОМЕЖУТОЧНОГО ВОЗНИКНОВЕНИЯ «ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ АРЕНОВ» В РЕАКЦИЯХ БЕНЗИЛЬНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С СИЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Известно, что так называемые «таутомерные формы аренов» ⁽¹⁾ исключительно легко ароматизируются при действии протонных кислот ^(2, 3):

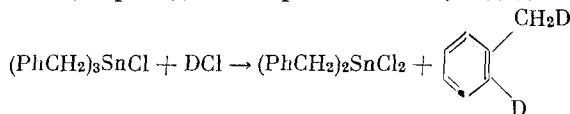


Между тем недавно описанная нами реакция подобных углеводородов с хлорной ртутью (в условиях 3-кратного избытка HgCl_2), по мере протекания которой происходит выделение одного эквивалента свободной кислоты на 1 моль реагирующего олефина, практически количественно протекает по пути «ароматизационного меркурирования» с образованием бензильного ртутьорганического соединения, а не по пути ароматизации протонной кислотой с образованием арена ⁽¹⁾:



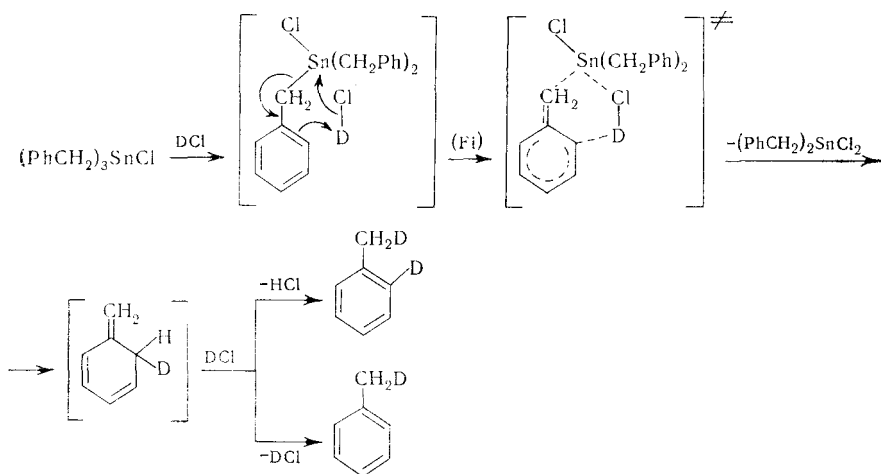
Это может означать, что экзометиленовое звено триенов такого типа проявляет большее «сродство» к некоторым кислотам Льюиса, чем к протонным кислотам. В том случае, если это соображение справедливо, соли некоторых металлов могут быть использованы в качестве «электрофильных ловушек» таутомерных форм аренов даже в сильноокислых средах.

Например, ранее нами было показано, что кислотное расщепление $(\text{PhCH}_2)_3\text{SnCl}$ действием DCl в диоксане (в условиях псевдомомолекулярности по кислоте) приводит к образованию α , o -дидейтеротолуола ⁽⁴⁾



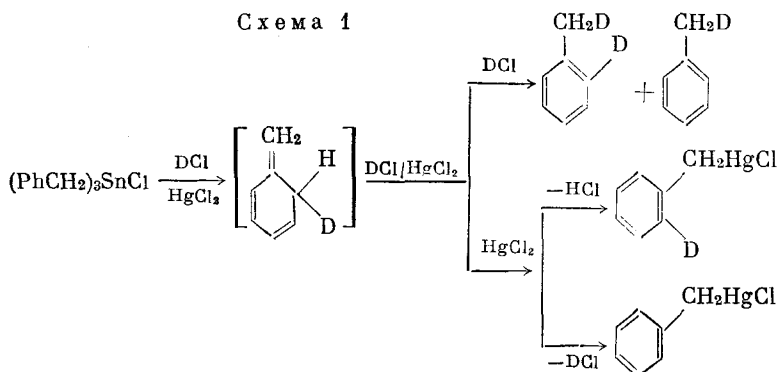
Механизм этой реакции, а также ряда других подобных реакций в бензильном металлоорганическом ряду ^(1, 5) описан в предположении промежуточного образования «таутомерной формы толуола» (1-метиленцикло-

гексадиен-2,4), которая, однако, не может быть изолирована в связи с тем, что претерпевает быструю ароматизацию под действием избытка кислоты:



Мы предположили, что специально добавленная в эту сильноокислую реакционную систему хлорная ртуть может явиться эффективной электрофильной «ловушкой» промежуточно образующегося триена:

Схема 1



В случае справедливости этого предположения должны экспериментально наблюдаться следующие три эффекта:

1. В реакции кислотного расщепления $(\text{PhCH}_2)_3\text{SnCl}$ действием $\text{HCl}(\text{DCl})$, проведенной в присутствии HgCl_2 , должен образовываться PhCH_2HgCl .

2. Ввиду вовлечения 1-метиленициклогексадиена в реакцию с HgCl_2 вклад конкурентной реакции его ароматизации кислотой должен понижаться, что обязано привести к понижению выхода продукта деметаллирования — толуола.

3. Образующийся PhCH_2HgCl должен быть изотопно меченным, причем активность его должна соответствовать дейтеросодержанию бензольного кольца толуола, а местом вступления дейтерия, так же как и в толуоле, должно быть исключительно орто-положение.

Мы провели реакцию кислотного расщепления $(\text{PhCH}_2)_3\text{SnCl}$ действием HCl в диоксане в присутствии хлорной ртути.

Раствор $(\text{PhCH}_2)_3\text{SnCl}$ ($C_0=0,15$ мол/л) в диоксане, насыщенном HCl ($C_0=1,5$ мол/л), помещали в ампулы, содержащие навеску HgCl_2 ($C_0=0,40$ мол/л). Запаянные ампулы выдерживали в термостате при 100°C в течение 15 мин., после чего реакцию прерывали охлаждением реакционной смеси до 0° . При пониженном давлении из реакционной смеси отго-

няли растворитель и остаток исследовали методом п.м.р. (прибор XL-100. 12% раствор в CH_2Cl_2).

Оказалось, что реакционная смесь, наряду с $(\text{PhCH}_2)_3\text{SnCl}$ и $(\text{PhCH}_2)_2\cdot\text{SnCl}_2$ действительно содержит значительное количество PhCH_2HgCl (табл. 1). Величины химических сдвигов метиленовых протонов и констант спин-спинового взаимодействия $J_{\text{H}-^{199}\text{Hg}}$, $J_{\text{H}-^{117}\text{Sn}}$ и $J_{\text{H}-^{119}\text{Sn}}$ были подтверждены сравнением с известными образцами.

Т а б л и ц а 1

Исходные концентрации реагентов, мол/л			Выход, %	
$(\text{PhCH}_2)_3\text{SnCl}$	HCl	HgCl_2	PhCH_3 *	PhCH_2HgCl **
0,15	1,5	—	60	—
0,15	1,5	0,40	22	30

* Определено методом г.ж.х.

** Выделено препаративно.

Образование PhCH_2HgCl могло быть здесь объяснено обычным переметаллированием оловоорганического соединения под действием HgCl_2 (⁶), однако специальными опытами было показано, что в выбранных нами концентрационных, температурных и временных условиях исходное оловоорганическое соединение в отсутствие кислоты в диоксане не способно реагировать с хлорной ртутью даже в присутствии донора хлорид-аниона (в качестве которого был выбран хлоргидрат пиридина).

Согласно этим предположениям, образование PhCH_2HgCl в системе $(\text{PhCH}_2)_3\text{SnCl}-\text{HCl}-\text{HgCl}_2$ должно сопровождаться уменьшением выхода толуола в сравнении с реакцией кислотного расщепления станина в отсутствие HgCl_2 . Исследование реакционных смесей методом количественной г.ж.х. показало, что, действительно, добавка HgCl_2 приводит к резкому уменьшению выхода толуола (табл. 1).

Результаты, полученные в этом разделе работы, могут, на наш взгляд, представлять самостоятельный интерес, если рассматривать найденное нами явление как формальный «трехалкильный обмен». В самом деле, из оловоорганического соединения и хлорной ртути образуется соответствующее ртутьорганическое соединение, но для осуществления этого процесса необходимо присутствие в реакционной системе кислоты!

Мы полагаем, что наблюдаемая нами реакция формального переметаллирования в действительности представляет собой не реакцию замещения, а включает фрагментационную стадию, т. е. является «сопряженным» процессом нового типа, в котором обязательно участие трех частиц. Механизм этого процесса лучше всего согласуется с предположением «ароматизационного меркурирования» 1-метиленциклогексadiens-2,4, промежуточно образующегося в реакции протолиза оловоорганического соединения под действием HCl (схема 1).

Окончательное подтверждение именно такого механизма реакции было получено нами с помощью изотопного метода исследования.

С этой целью мы провели реакцию кислотного расщепления $(\text{PhCH}_2)_3\cdot\text{SnCl}$ действием изотопно меченного агента DCl в присутствии HgCl_2 в условиях, идентичных описанным выше.

Препаративно выделенные из реакционной смеси металлоорганические соединения, присутствие которых было ранее доказано методом п.м.р., были очищены перекристаллизацией и возгонкой и имели константы, соответствующие литературным данным. Индивидуальность выделенного PhCH_2HgCl была, кроме того, подтверждена отсутствием депрессии темпе-

ратуры плавления смешанной пробы с эталонным образцом, а также данными масс-спектрометрии.

Дальнейшее исследование показало, что выделенный PhCH_2HgCl , как и ожидалось, содержит в бензольном кольце значительное количество дейтерия (0,50 D/моль; 7,14 ат. % по данным дейтероанализа капельным методом ⁽⁷⁾ или 49,8% по данным масс-спектрометрии). При этом специальными опытами показано, что в условиях исследованного нами процесса практически не происходит обогащения бензольного кольца ни ртуть-, ни оловоорганических соединений дейтерием вследствие вторичных реакций изотопного обмена.

И.-к. спектроскопическое исследование изотопно меченного PhCH_2HgCl показало, что изотоп сконцентрирован исключительно в орто-положении бензольного кольца ($\nu_{\text{C-D}}=635 \text{ см}^{-1}$ ^(8, 9); прибор UR-20, 8% раствор в PhCH_3).

Наличие дейтерия исключительно в орто-положении, аналогично реакции кислотного расщепления $(\text{PhCH}_2)_3\text{SnCl}$ действием DCl в отсутствие HgCl_2 ⁽⁴⁾, свидетельствует в пользу того, что присутствие HgCl_2 в реакционной системе при кислотном расщеплении не изменяет характера вступления изотопа в кольцо бензильного металлоорганического соединения в процессе синхронной фрагментации *Fi* (в противном случае обязан был бы наблюдаться определенный вклад пара-атаки свободного дейтерона).

Таким образом, совокупность экспериментальных данных, полученных нами, и полное соответствие их сделанным предположениям позволяют утверждать, что 1-метилен-6-дейтероциклогексадиен-2,4 является предшественником как α , *o*-дидейтеротолуола в реакции $(\text{PhCH}_2)_3\text{SnCl}$ с DCl ⁽⁴⁾, так и *o*-дейтеробензилмеркурхлорида в этой реакции, проведенной в присутствии хлорной ртути (см. схему 1).

Эти результаты являются прямым подтверждением сделанного ранее в нашей лаборатории предположения, согласно которому реакции бензильных ртуть- и оловоорганических соединений с кислотой включают промежуточное образование «таутомерных форм аренов» ^(4, 10).

Исследованная нами в настоящей работе реакционная система характеризуется тем, что в ней происходит «конкурентная» ароматизация 1-метиленициклогексадиена-2,4 под действием двух сортов электрофильных агентов — «мягкой» хлорной ртути и «жесткого» хлористого водорода. Тот факт, что несмотря на 3,5-кратный избыток HCl по сравнению с HgCl_2 выход PhCH_2HgCl все же в 1,5 раза превышает выход PhCH_3 , свидетельствует в пользу того, что в подобных реакциях конкурентной ароматизации сродство соли ртути к экзометиленовому олефину является гораздо большим, чем сродство протона. Можно полагать, что обусловленный этим эффектом методический прием «ароматизационного металлизирования» может быть использован для исследования широкого круга реакций электрофильной фрагментации бензильных металлоорганических соединений, в ходе которых предполагается промежуточное образование подобных олефинов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Никаноров, В. И. Розенберг и др., ДАН, т. 224, № 2 (1975). ² G. Schroeter, L. Lichtenstadt, D. Irineu, Chem. Ber., v. 51, 1587 (1918). ³ W. J. Bailey, R. A. Baylouny, J. Org. Chem., v. 27, 3476 (1962). ⁴ Ю. Г. Бундель, В. А. Никаноров и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 233. ⁵ Д. В. Иоффе, М. И. Мостова, Усп. хим., т. 42, 102 (1973). ⁶ И. П. Белецкая, А. Н. Кашин и др., Журн. орг. хим., т. 9, 1089 (1973). ⁷ А. И. Шатенштейн, Изотопный анализ воды, М., Изд. АН СССР, 1957. ⁸ W. Hanstein, T. G. Traylor, Tetrahedron Letters, 1967, 4451. ⁹ G. V. D. Tiers, J. Chem. Phys., v. 19, 1072 (1951); v. 20, 761 (1952). ¹⁰ Ю. Г. Бундель, Н. Д. Антонова, О. А. Реутов, ДАН, т. 166, 1103 (1966).