

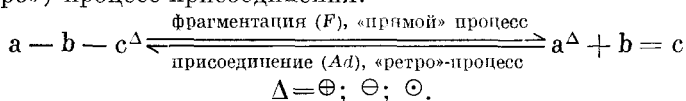
УДК 547.254.9:541.124+542.92

ХИМИЯ

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

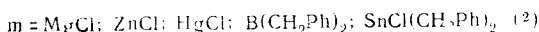
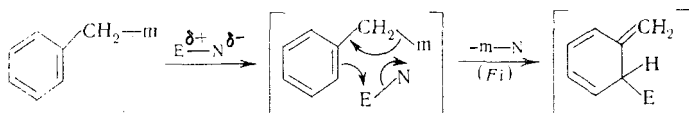
«ПРЯМЫЕ» И «ОБРАТНЫЕ» ПРОЦЕССЫ ФРАГМЕНТАЦИИ В РЯДУ БЕНЗИЛЬНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. РЕАКЦИЯ «АРОМАТИЗАЦИОННОГО МЕТАЛЛИРОВАНИЯ»

Любому фрагментационному процессу формально соответствует обратный («ретро») процесс присоединения:



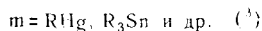
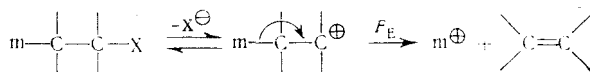
Для сравнительно простых примеров фрагментации трехцентровых систем ⁽¹⁾ такие «ретро»-процессы либо во многих случаях уже обнаружены экспериментально, либо могут быть легко предсказаны; в настоящей работе показано, что эта естественная предпосылка может быть применима для анализа реакционной способности более сложных систем, самая способность которых к фрагментационному типу реагирования является достаточно замаскированной.

Мы полагаем, что впервые обнаруженное Тиффно и Деланжем в 1903 г. ⁽²⁾ явление электрофильной атаки агента (E—N), направленной в бензольное кольцо, наблюдающееся в реакциях бензильных металлоорганических соединений, также может быть описано в рамках фрагментационного механизма (символ F). Можно предположить, что процессы такого рода, включающие исключительную *o*-атаку, следуют механизму синхронной фрагментации:



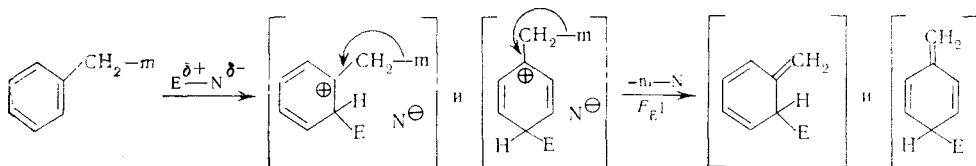
Главным структурным отличием подобных реакций от более простых примеров «β-распада» металлоорганических соединений ⁽³⁾, которые, согласно рекомендациям Гроба и Шисса, следует относить к фрагментационным ⁽¹⁾:

«σ-способ» генерирования вакантной *p*_π-орбитали:

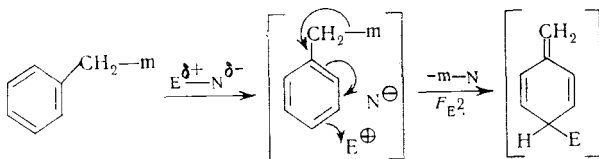


является то, что в реакциях бензильных металлоорганических соединений генерирование вакантной *p*_π-орбитали в β-положении по отношению к атому металла происходит «π-способом» (применяя к этому случаю терминологию Уинстейна ⁽⁴⁾). Вступающий в *o*- или *n*-положения кольца электрофил ^(2, 5) нарушает ароматическую π-систему и последующий элиминационный разрыв металл-углеродной связи, в зависимости от того, происходит ли он синхронно с электрофильной атакой кольца, или асинхронно, определяет молекулярность фрагментационного процесса:

«π-способ» генерирования вакантной p_π -орбитали:



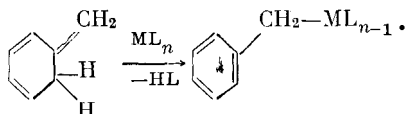
мономолекулярная электрофильная фрагментация



бимолекулярная электрофильная фрагментация

Одним из критериев правильности предлагающегося классификационного отнесения механизма подобных реакций* должно быть предсказание «обратного» фрагментации процесса и для реакций приведенного выше типа.

Если «прямой» процесс характеризуется тем, что электрофил атакует бензольное кольцо с элиминированием металла и генерированием непредельного углеводорода типа «таутомерной формы арена» (термин Шорыгина⁽⁷⁾), то «обратный» процесс должен состоять в присоединении солей металлов к экзо-метиленовому звену олефинов подобного типа с отщеплением протона и образованием бензильного металлоорганического соединения:



Мы называем подобные процессы, по своему типу обратные фрагментации, «ароматизационным металлизированием» таутомерных форм аренов.

В настоящей работе нам удалось найти экспериментальный пример реакции «ароматизационного металлизирования», открывающий, на наш взгляд, новые синтетические возможности в бензильном металлоорганическом ряду.

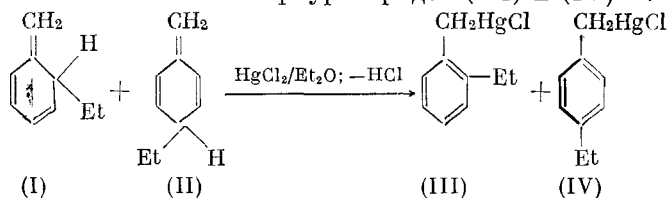
В качестве модельной мы избрали реакцию солей ртути с «таутомерными формами» *о*- и *п*-этилтолуолов (1-метилден-6-этилциклогексадиен-2,4 (I) и 1-метилден-4-этилциклогексадиен-2,5 (II)), смесь которых, как показано Бенкезером⁽⁸⁾, может быть синтезирована по реакции PhCH_2MgCl с диэтилсульфатом в эфире с последующей обработкой насыщенным водным раствором NH_4Cl .

Мы установили, что хлорная ртуть в разбавленном эфирном растворе экзотермично взаимодействует со смесью триснов (I) и (II) с выделением HCl ; при этом в качестве продуктов реакции с высоким выходом обра-

* Мы полагаем, что фрагментационные механизмы⁽¹⁾ широко распространены в химии соединений, включающих связи C — металл и элемент — металл. Рассмотренные выше реакции, согласно представлениям А. Н. Несмеянова, характеризуют явление

«переноса реакционного центра» по системе сопряженных связей $m-\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ⁽³⁾. До настоящего времени наилучшим обозначением типа подобных реакций является символ S_E' , где штрихом символизируется «аллильная перегруппировка»⁽⁶⁾. Мы предпочитаем использовать для обозначения таких реакций фрагментационные представления⁽⁴⁾, чтобы подчеркнуть не «заместительный», а элиминационный характер разрыва металл-углеродной связи.

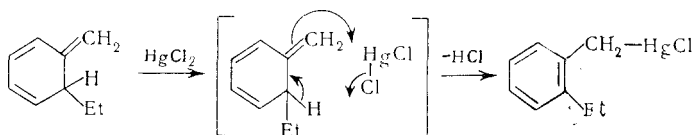
зудается смесь *o*- и *n*-этилбензилмеркурхлоридов (III) и (IV) *.



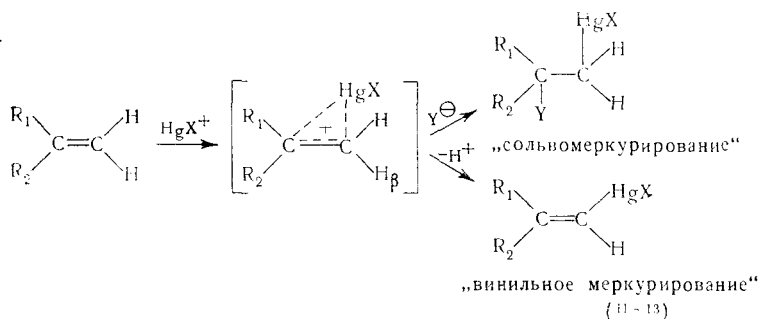
Выделенная из реакции смесь ртутноорганических соединений, элементный анализ и спектр п.м.р. которой соответствуют структуре $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgCl}$, была восстановлена LiAlH_4 в ТГФ с целью количественного установления ее изомерного состава. Предварительно были найдены условия г.ж.х. анализа ожидаемых *o*- и *n*-этилтолуолов. Оказалось, что реакционная смесь после восстановления содержит смесь этих углеводородов в соотношении 5 : 1.

Из смеси ртутноорганических соединений (III) и (IV) удалось выделить в индивидуальном виде преобладающий *o*-этилбензилмеркурхлорид (III) (т.пл. 92°C), структура которого была подтверждена данными п.м.р. и масс-спектрометрии, а также данными элементного анализа и восстановительной деструкции в хроматографически чистый *o*-этилтолуол.

Обнаруженная нами реакция «ароматизационного меркурирования» включает два элементарных акта — образование связи $\text{C}-\text{Hg}$ и разрыв связи $\text{C}-\text{H}$, происходящие по типу «присоединение — отщепление», которые могут протекать либо одновременно, либо асинхронно. Наиболее естественным синхронное протекание «ароматизационного металлирования» представляется для *o*-формы триена, где оно может определяться образованием циклического шестизвенного переходного состояния типа «push—pull»:

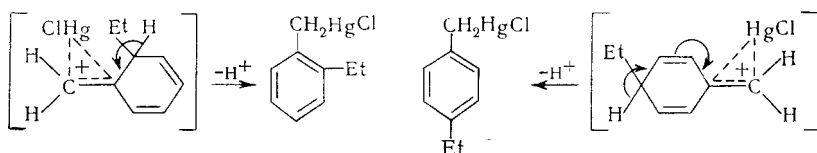


Вместе с тем, нельзя считать исключенным и асинхронное протекание процесса, поскольку современная теория реакций электрофильного присоединения солей ртути к непредельным соединениям предусматривает образование на первой стадии так называемых «несимметричных ионов меркурия» — малоустойчивых промежуточных соединений, существование которых доказано лишь в некоторых специальных случаях ⁽⁹⁾. Стабилизация таких промежуточных частиц может происходить по двум известным направлениям — путем присоединения нуклеофила, или с отщеплением β -водородного атома и образованием непредельного ртутьорганического соединения ⁽¹⁰⁾:

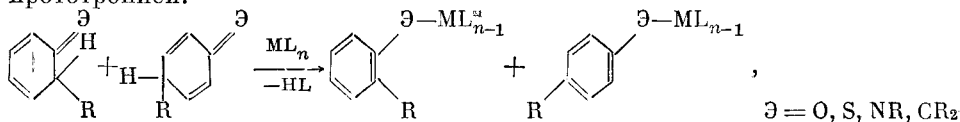


* Результаты титрования реакционной смеси перед прибавлением хлорной ртути однозначно доказывают отсутствие в реакционной системе *o*- и *n*-этилбензилмагнийхлоридов ⁽⁸⁾, которые могли бы в принципе быть ответственными за образование ртутьорганических соединений (III) и (IV).

Мы полагаем, что новое направление стабилизации по пути «ароматизационного меркурирования», связанное с тем, что отщепление протона происходит не из β -положения, а из 6- или 4-положений хиноидной системы, определяется легкостью возврата системы к устойчивому ароматическому состоянию:



Процесс «ароматизационного металлирования» в целом должен характеризовать реакционную способность таких классов непредельных соединений, структурные особенности которых допускают легкий переход в ароматическую форму. Хотя к числу таких систем, в первую очередь, относятся непредельные соединения, «таутомерный» характер которых по отношению к их ароматическим изомерам связан с обратимой или необратимой прототропией:



рассматриваемый тип реакции не может быть исключен для непредельных соединений, включающих малый цикл. Так, недавно на примере γ -(4-пиридил)-этилмагнийхлорида в реакции с хлоругольным эфиром обнаружена реакция деметаллирования⁽¹⁴⁾, тип которой, на наш взгляд, должен полноправно относиться к γ -фрагментации.

Если применить к подобным реакционным моделям гомобензильного типа совокупность представлений о «прямых» и «ретро»-процессах электрофильной фрагментации, введенных нами в настоящей работе для бензильных металлоорганических систем, то достаточно вероятным оказывается и соответствующий «ретро»-процесс «ароматизационного металлирования» с участием непредельных спирановых систем, включающих трехчленный цикл. В общем случае, реакция подобных соединений с «мягкими» солями металлов должна приводить к образованию гомобензильного металлоорганического соединения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. A. Grob, P. W. Schiess, *Angew. Chem.*, v. 79, 1 (1967); C. A. Grob, *Angew. Chem.*, v. 81, 543 (1969); K. Ингольд, Теоретич. основы органической химии, М., «Мир», 1973, стр. 587.
- ² M. Tiffeneau, R. Delange, *C. R.*, v. 137, 573 (1903); J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 55, 3029 (1933); Д. В. Иоффе, М. И. Мосцова, *Усп. хим.*, т. 42, 102 (1973); A. Jacot-Guillarmod, *Helv. chim. acta*, v. 41, 474 (1958); Ю. Г. Бундель, Н. Д. Антонова, О. А. Реутов, *ДАН*, т. 166, 1103 (1966); В. М. Mikhailov, Ju. N. Bubnov, S. A. Korobeinikova, *J. Prakt. Chem.*, v. 312, 998 (1970); Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1970, 2456; Ю. Г. Бундель, В. А. Никаноров и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 233.
- ³ А. Н. Несмеянов, *Уч. зап. МГУ*, в. 132, кн. VII, органическая химия, 5, 1950; A. N. Nesmeyanov, *Selected Works in Organic Chemistry*, Oxford, 1963, p. 460; A. W. P. Jarvie, *Organometal. Chem. Rev. A*, v. 6, 153 (1970).
- ⁴ S. Winstein, P. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 83, 4485 (1961).
- ⁵ W. Hanstein, T. G. Traylor, *Tetrahedron Lett.*, v. 45, 4451 (1967); S. N. Anderson, D. H. Ballard, M. D. Johnson, *Chem. Commun.*, v. 15, 779 (1974); Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 191; Т. Ю. Орлова, С. С. Чуранов и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 1652; И. П. Белецкая, Л. А. Федоров, О. А. Реутов, *Журн. орг. хим.*, т. 2, 225 (1967).
- ⁶ H. G. Kuivila, J. C. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 89, 7152 (1967).
- ⁷ П. Шорыгин, *ЖРФХО*, т. 58, 767 (1929).
- ⁸ R. A. Benkeser, T. E. Johnston, Wen-Hong Tong, *J. Org. Chem.*, v. 33, 2203 (1968).
- ⁹ G. A. Olah, P. R. Clifford, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 95, 6067 (1973); В. И. Соколов, Ю. А. Устынюк, О. А. Реутов, *ДАН*, т. 173, 1103 (1967).
- ¹⁰ О. А. Реутов, И. П. Белецкая, В. И. Соколов, *Механизмы реакций металлоорганических соединений*, М., «Химия», 1972.
- ¹¹ В. И. Соколов, В. В. Башилов, О. А. Реутов, *ДАН*, т. 188, 127 (1969); В. И. Соколов, В. В. Башилов и др., *ДАН*, т. 213, 1103 (1973).
- ¹² J. M. Coxon, M. P. Hartshorne et al., *Tetrahedron Letters*, 1969, 3521.
- ¹³ M. Kocor, M. Gumulka, *ibid.*, p. 3067.
- ¹⁴ G. Fraenkel, J. W. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 93, 7228 (1971).