

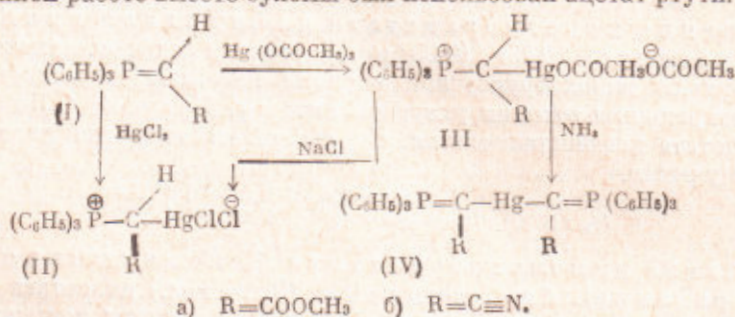
Ник. А. НЕСМЕЯНОВ, А. В. КАЛИНИН, академик О. А. РЕУТОВ

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ МЕРКУРИРОВАННЫХ КРОТОНОВОЙ И КОРИЧНОЙ КИСЛОТ ПРИ ПОМОЩИ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ РЕАКТИВОВ ВИТТИГА *

До сих пор ртутьорганические соединения винильного типа ** получали через магниевые, литиевые или же другие элементоорганические соединения, при синтезе которых также требуется использовать RMgX или RLi (см., например, (1)). Поэтому известные к настоящему времени соединения типа $(\text{RR}'\text{C}=\text{CR}'')_2\text{Hg}$ и $\text{RR}'\text{C}=\text{CR}''\text{HgX}$ содержат в качестве R, R' и R'' практически только H, C_6H_5 и CH_3 . Исключение представляет упомянутый однажды хлормеркуркротоновый эфир (2), однако в работе приведен только элементарный анализ на ртуть. Мы предлагаем здесь новый метод синтеза винильных соединений ртути, который позволяет получить соединения с такими группировками как CCl_2 , CN, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, COOR и др.

Ранее двумя из нас и Новиковым (4-7) было показано, что стабильные илidy фосфора и мышьяка присоединяют сулему, образуя плохо растворимые соли типа II и были изучены свойства этих аддуктов (см. также (8)), однако меркурированный илidy фосфония мы смогли получить только в одном случае, причем его не удалось ввести в реакцию Виттига.

В данной работе вместо сулемы был использован ацетат ртути.



Аддукты илидов с ацетатом ртути III (в резком отличии от аддуктов с сулемой) хорошо растворимы в воде и полярных органических растворителях, а при действии хлористого натрия превращаются в нерастворимые аддукты типа II, при обработке их водно-метанольных растворов избытком водного аммиака в осадок выпадают меркурированные илidy IV. Очевидно, аммиак играет одновременно две роли: основания, переводящего фосфониевую соль в илidy, и симметризирующего агента. Выход илidy возрастает от ~60 до ~80% в том случае, если добавлению аммиака предшествует добавление рассчитанного количества метилата натрия. (Выходы даны на непрерывно кристаллизованный продукт, поскольку при перекристаллизации теряется до 50% вещества, а дальнейшие реакции можно проводить почти с тем же успехом.) Тот факт, что аддукты сулемы с илidy не могут быть переведены аналогичным образом в меркурированные илidy, объясняется,

* См. Письмо редактору (1).

** Сюда мы не относим соли Бигинелли, получающиеся присоединением солей ртути к ацетиленам; в связи со специфическими свойствами и способом получения их удобнее выделять в особый класс — «квазикомплексных соединений».

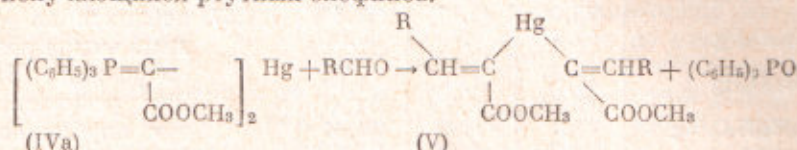
Анализ α -меркурбис-(трифенилфосфинметиленов) (в процентах)

Илид	Т. пл., °С	С	Н	Hg	P	N
IVa. $C_{32}H_{26}O_4P_2Hg$	243—46	58,00 (58,16)	4,37 (4,18)	22,80 (23,12)	7,01 (7,14)	—
IVб. $C_{30}H_{20}N_2P_2Hg$	242—245 (с разл.)	59,95 (59,96)	3,85 (3,80)	25,50 (25,03)		—

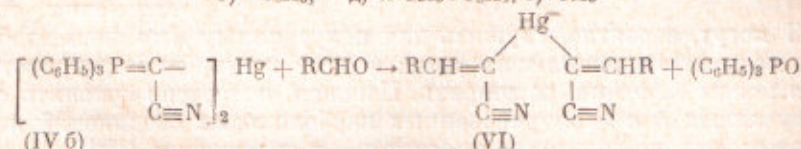
Примечание. Здесь и в табл. 3 в скобках приведены рассчитанные значения.

во-первых, их плохой растворимостью, а, во-вторых, вероятно, легкостью их обратимой диссоциации на исходные компоненты в таких растворителях, как ДМСО и ДМФА⁽⁸⁾, где они практически только и растворимы. Частота валентного колебания карбометоксильного илида IVa лежит при 1600 см^{-1} (в незамещенном илиде Ia при 1620 см^{-1}), частота $\nu_{C\equiv N}$ илида IVб при 2100 см^{-1} (в незамещенном илиде Ib при 2150 см^{-1}).

Полученные ртутные илиды IV (см. табл. 1) способны вступать в реакцию Виттига с разнообразными альдегидами. Хлораль реагирует быстро, с саморазогреванием, *n*-нитробензальдегид — за 10—15 мин. (реакции проводились в хлороформе при 20°), *n*-метоксибензальдегид в течение нескольких суток. Другими словами, проявляется отмеченное для стабильных илидов фосфора влияние заместителей в альдегиде на скорость реакции Виттига⁽⁹⁾. Очевидно, и в случае ртути первая стадия реакции Виттига является медленной, а вторая — быстрой. Реакция происходит не только с ароматическими альдегидами, но и с ацетальдегидом; в этом случае образуются два изомера — жидкий и твердый, которые оказалось возможным разделить методом препаративной тонкослойной хроматографии на окиси алюминия. Однако о стереоизомерах речь пойдет в особой статье при обсуждении стереохимии реакции Виттига этого типа и спектров я.м.р. получающихся ртутных олефинов.



R = а) *n*- $C_6H_4NO_2$, б) *m*- $C_6H_4NO_2$, в) *n*- BrC_6H_4
г) C_6H_5 , д) *n*- $CH_2OC_6H_5$, е) CH_3



R = а) *n*- $NO_2C_6H_4$, б) CCl_3

Реакции были проведены в следующих условиях (см. табл. 2). К раствору ртутного илида IVa или IVб в минимальном количестве хлороформа добавляли сразу избыток альдегида и смесь оставляли на несколько часов или суток при комнатной температуре в темноте. Хлороформ удаляли полностью и остаток смешивали с метанолом, в котором полученные олефины плохо растворимы, тогда как окись трифенилфосфина растворяется очень хорошо. Осадок промывали на фильтре метанолом, после чего получались достаточно чистые вещества. Для окончательной очистки продукты перекристаллизовывали из подходящих растворителей. Наилучшие выходы, как это видно из данных табл. 2, получены для продуктов реакций с нитробензальдегидами и *n*-бромбензальдегидом, вероятно, потому, что они в метаноле практически не растворимы (как и в других обычных органических

Получение и температура плавления ртутированных олефинов

Илид	Альдегид (избыток, %)	Продолжит. [*] реакции	Продукт	Выход, %	Т. пл., °С	Растворитель при перекристаллиз.
IVa	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CHO (0)	1 час.	Va	70	285—287	DMFA
IVa	<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CHO (0)	1 сут.	Vб	74	238—239	DMFA
IVa	<i>n</i> ² BrC ₆ H ₄ CHO (50)	4 сут.	Vв	60	252—253	DMFA
IVa	C ₆ H ₅ CHO (100%)	3 сут.	Vг	43	147—148	CH ₃ OH
IVa	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CHO (75)	5 сут.	Vд	45	192—193	CHCl ₃
IVб	<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CHO (50)	1 час.	VIa	63	244—246 (с разл.)	DMFA
IVб	CCl ₃ CHO (100)	10 мин.	VIб	48	170—175 (с разл.)	CH ₃ OH

* Продолжительность реакции отвечает фактическим условиям реакций, для которых определены точные выходы, однако в случае активных альдегидов реакция заканчивается во много раз скорее.

растворителях). Полученные олефины V (см. табл. 3) представляют собой бесцветные высокоплавкие кристаллические соединения, устойчивые при хранении на свету, а также к действию растворов бромистого натрия, или подкисленного калия.

Таблица 3

Данные элементарного анализа (в процентах)

Продукт реакции и brutto-формула	С	Н	Hg	N (или галогена)
Va. C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₈ Hg	39,26 (39,19)	2,81 (2,63)	32,50 (32,72)	4,43 (4,57)
Vб. C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₈ Hg	39,47 (39,19)	2,63 (2,63)	32,51 (32,72)	
Vв. C ₂₀ H ₁₆ O ₄ HgBr ₂	35,34 (35,28)	2,27 (2,37)	28,86 (29,46)	23,50 (23,47)
Vг. C ₂₀ H ₁₈ O ₁ Hg	45,87 (45,93)	3,50 (3,46)	38,02 (38,35)	
Vд. C ₂₂ H ₂₂ O ₈ Hg	45,03 (45,31)	3,80 (3,80)	34,10 (34,41)	
VIa. C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₁ Hg	39,62 (39,54)	1,95 (1,88)	36,64 (36,66)	
VIб. C ₈ H ₂ N ₂ HgCl ₆	17,62 (17,78)	0,42 (0,37)	37,17 (37,18)	

Полученные ртуть-органические соединения интересны, с нашей точки зрения, в основном в следующих аспектах. Во-первых, введение объемного атома ртути на место водорода должно сильно повлиять на стереохимические результаты реакции Виттига. Эти результаты будут опубликованы в ближайшее время. Во-вторых, ртутные соединения типа V

или VI могут, вероятно, служить для получения других элементоорганических соединений винильного типа; к тому же набор ртутированных илидов можно, конечно, расширить. Наконец, интересно сравнить свойства полученных и α-ртутированных карбонильных соединений жирного ряда, в которых, по-видимому, имеется σ — π-сопряжение⁽¹⁰⁻¹²⁾.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ник. А. Несмеянов, А. В. Калинин, О. А. Реутов, Журн. орг. хим. 5, 1508 (1969). ² Д. Сейферт, Металлоорганические соединения с винильной группой, М., 1964. ³ И. Ф. Луценко, С. В. Пономарев, О. П. Петрий, ЖОХ, 32, 897 (1962). ⁴ Ник. А. Несмеянов, В. М. Новиков, О. А. Реутов, Журн. орг. хим., 2, 942 (1966). ⁵ Ник. А. Несмеянов, В. М. Новиков, ДАН, 162, 350 (1965). ⁶ Ник. А. Несмеянов, В. М. Новиков, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 772. ⁷ Nic. A. Nesmeyanov, V. M. Novikov, O. A. Reutov, J. Organometal. Chem., 4, 202 (1965). ⁸ Ник. А. Несмеянов, С. Т. Берман и др., Журн. орг. хим., 4, 1685 (1968). ⁹ A. J. Speziale, D. E. Bissung, J. Am. Chem. Soc., 85, 3878 (1963). ¹⁰ А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, ДАН, 59, 707 (1948). ¹¹ Л. М. Эпштейн, В. Л. Фосс и др., ЖСХ, 8, 1027 (1967). ¹² И. Ф. Луценко, В. Л. Фосс, Н. Л. Иванова, ДАН, 141, 1107 (1961).