

УДК 547.661.849+541

ХИМИЯ

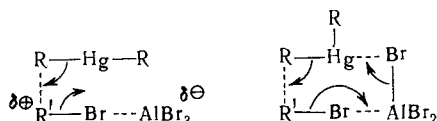
И. П. БЕЛЕЦКАЯ, В. Б. ВОЛЬЕВА, академик О. А. РЕУТОВ

РЕАКЦИИ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, АНАЛОГИЧНЫЕ РЕАКЦИИ ВЮРЦА

Известно, что ртутноорганические соединения, как правило, индифферентны по отношению к большинству алкилгалогенидов и галоидангидридов органических сульфокислот; даже в очень жестких условиях реакции либо не осуществляются, либо протекают с незначительным выходом продуктов, соответствующих нормальной реакции Вюрца. Исключение составляют лишь реакции ртутноорганических соединений R_2Hg или $RHgHal$ с производными триарилметана Ar_3CX ($X = Hal, ClO_4$), которые в определенных условиях дают достаточно высокий выход $RCAr_3$ ⁽¹⁾. В связи с этим нам представлялось целесообразным провести поиск условий для осуществления реакций ртутноорганических соединений, аналогичных реакции Вюрца, с использованием в качестве электрофильных агентов простых алкилгалогенидов и галоидангидридов сульфокислот.

В ряде работ сообщалось о положительном каталитическом действии кислот Льюиса на реакции алкил- и ацилдемеркурирования ^(2, 3). На примере последней реакции получен ряд каталитической активности галогенидов MX_n : $AlBr_3 > AlCl_3 > SbCl_5 > SnCl_4$. Нами показано, что этот ряд сохраняется и в реакциях с $AlkHal$ и $ArSO_2Cl$. По-видимому, применение $AlBr_3$ позволяет установить оптимальное соотношение между увеличением электрофильности агента в комплексе $AlkHal \cdot AlBr_3$ и возможностью нуклеофильного содействия, важность которого в реакциях ртутноорганических соединений неоднократно обсуждалась ⁽⁴⁾.

Переходное состояние в таком случае должно иметь четырех- или шестизвенную циклическую структуру:



Кроме того, не исключена возможность промежуточного образования алюминийорганического соединения $RAIBr_2$ по реакции между R_2Hg и $AlBr_3$. Однако при одновременном присутствии в растворе R_2Hg и $R'X$ такая реакция кажется гораздо менее вероятной, чем образование комплекса $R'X \cdot AlBr_3$. Специальное внимание подобному вопросу уделено в работе ⁽⁵⁾, где на примере ацилдеметаллирования кадмий- и цинкорганических соединений в присутствии $AlHal_3$ показано, что образование алюминийорганического соединения в процессе реакции не происходит. Тем не менее, данные этой работы, на наш взгляд, не позволяют полностью исключить возможность промежуточного образования $RAIX_2$ в каталитических количествах. Такое предположение не кажется удивительным в свете данных работы ⁽⁶⁾, в которой констатируется чрезвычайно высокая реакционная способность алкилалюминийдигалогенидов по отношению к алкилгалогенидам.

Нами проведены реакции дифенил-, дибензил- и дибутилртути с рядом различных алкилгалогенидов в присутствии бромистого алюминия в среде

хлористого метилена или пентана (гетерогенно) при температуре -15 — -20° в атмосфере сухого аргона при эквимолекулярных соотношениях реагентов ($R_2Hg : AlkHal : AlBr_3 = 1 : 1 : 1$) и исходной концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Наиболее подробно изучены реакции дифенилртути (см. табл. 1). К сожалению, выход ожидаемых продуктов $RAlk$ не является количественным. Реакции дифенилртути сопровождаются образованием

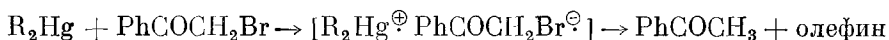
Таблица 1

$R_2Hg + AlkHal \rightarrow RAlk$

R_2Hg	$AlkHal$	Растворитель	Продукт	Выход, %	Побочные продукты
Ph_2Hg	CH_3OCH_2Cl	CH_2Cl_2	$PhCH_2OCH_3$	60	Следы Ph_2CH_2
	C_2H_5Br	CH_2Cl_2	PhC_2H_5	35	PhH
		Пентан		15	
	Ph_2CHBr	CH_2Cl_2	Ph_3CH	40	Смола
	$PhCH_2Br$	CH_2Cl_2	Ph_2CH_2	41	Смола
$(PhCH_2)_2Hg$	$n-NO_2PhCH_2Br$	Пентан		27	
	CH_3J	CH_2Cl_2	NO_2PhCH_2Ph	36	»
		CH_2Cl_2	PhC_2H_5	20	Толуол
		Пентан		15	Ксилол
Bu_2Hg	$PhCOCH_2Br$	CH_2Cl_2	$PhCOC_5H_{11}$	0	$PhCOCH_3$

значительных количеств смолы, являющейся, по-видимому, продуктом полиалкилирования первоначально образующихся углеводородов или частичного осмоления исходного аралкилгалогенида. Для алкильных производных ртути, кроме того, возможны превращения, отличные от реакции Вюрца: в случае дибензилртути — реакция с переносом реакционного центра в орто- или пара-положения бензольного кольца * (⁷), в случае дибутилртути — восстановление исходного алкилгалогенида водородом из β -положения ртутноорганического соединения (⁸). Последнее подтверждается фактом образования ацетофенона в реакции дибутилртути с фенацилбромидом.

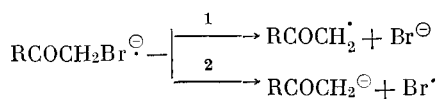
Рассматриваемые реакции алкилдемеркурирования расширяют представление о реакционной способности ртутноорганических соединений, хотя в силу указанных недостатков не могут быть рекомендованы для препаративного использования. Наблюдаемые закономерности (в каталитическом действии $MHal_n$, во влиянии природы растворителя) легко могут быть объяснены в рамках S_E2 - (точнее, S_{Ei}) механизма. Ранее на примере реакций ртутноорганических соединений с производными триарилметана Ar_3CX нами было установлено, что механизм алкилдемеркурирования включает в качестве одной из стадий одноэлектронный перенос со связи $C-Hg$ на электрофил (⁹). Не исключено, что и реакции R_2Hg с $AlkHal \cdot AlBr_3$ протекают через стадию одноэлектронного переноса. В частности, одноэлектронный механизм может быть привлечен для объяснения образования ацетофенона в реакции дибутилртути с фенацилбромидом:



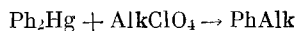
Аналогично тому, как это показано для реакций Alk_2Hg с тритилхлоридом (¹⁰), образующаяся ион-радикальная пара может превращаться в продукты в результате диспропорционирования, что в принципе имитирует гидридное перемещение. Кроме того, анион-радикал $PhCOCH_2Br^{\ominus}$ может распадаться, как это показано в (¹¹), по двум равновероятным направле-

* С протеканием такой реакции можно связать образование *n*-ксилола, обнаруженного наряду с этилбензолом в реакции дибензилртути с CH_3J . Однако наличие в реакционной смеси толуола не позволяет считать такое предположение доказанным.

ниям (1 и 2), что в конечном итоге также должно привести к ацетофенону:

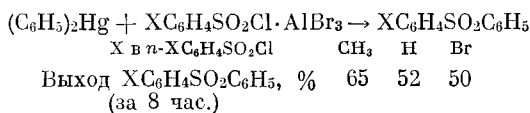


В настоящей работе была также предпринята попытка перейти к использованию в качестве алкилирующих агентов RClO_4 . Однако алкилперхлораты оказались мало реакционноспособными по отношению к R_2Hg . Ниже приведены результаты реакций дифенилртути с тремя алкилперхлоратами. Реакции проведены в среде абсолютного нитрометана при температуре -20° в атмосфере сухого аргона.



	AlkClO_4	$\text{Ph}_2\text{CHClO}_4$	$\text{PhCH}_2\text{ClO}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}_4$
Выход PhAlk, % (за 8 час.)		12	7	0

Каталитическое действие AlBr_3 распространяется и на реакции R_2Hg с арилсульфохлоридами. Результаты реакций дифенилртути с тремя ArSO_2Cl следующие:



Выход сульфонов удовлетворителен, образования побочных продуктов не наблюдается. Реакция дифенилртути с тозилперхлоратом также приводит к образованию сульфона, выход которого составил 43%. По-видимому, рассматриваемые реакции могут найти синтетическое применение, так как они выгодно отличаются от подобных реакций магний- и алюминийорганических соединений тем, что не сопровождаются обменом, приводящим к образованию солей соответствующих сульфоновых кислот. Из сообщения⁽¹²⁾ следует, что подобно ртутноорганическим соединениям, достаточно высокий выход сульфонов в реакциях с $\text{ArSO}_2\text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3$ дают триметиларилсиланы и станнаны.

Выделение продуктов реакций производилось по стандартной методике: по окончании реакции реакционная смесь разлагалась насыщенным раствором хлористого аммония, органический слой отделялся, сушился сульфатом магния. После испарения растворителя жидкие продукты подвергались перегонке, а твердые выделялись с помощью тонкослойной хроматографии на окиси алюминия. Идентификация продуктов осуществлялась, как правило, методом г.ж.х. (с внутренним эталонированием). Константы выделенных веществ соответствовали литературным данным.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. A. Reutov, J. P. Beletskaya, Reaction Mechanisms of Organometallic Compounds, Amsterdam, 1968. ² А. П. Сколдинов, Р. А. Рочешков, ЖОХ, 12, 398 (1942). ³ A. L. Kurts, J. P. Beletskaya, et al., J. Organomet. Chem., 17, 21 (1969). ⁴ О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 955. ⁵ J. Michel, E. Henry-Basch, P. Freon, Bull. Soc. chim. France, 1968, 4898. ⁶ S. Pasynkiewicz, W. Kuran, J. Organomet. Chem., 16, 43 (1969). ⁷ Ю. Г. Бундель, Н. Д. Антонова, О. А. Реутов, ДАН, 166, 1103 (1966). ⁸ Э. В. Углова, В. Д. Махаев, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 511. ⁹ И. П. Белецкая, В. Б. Вольева и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 454. ¹⁰ И. П. Белецкая, С. В. Рыков, В. Б. Вольева, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 454. ¹¹ C. H. Bamford, G. C. Eastmond, D. Whittl, J. Organomet. Chem., 17, 33 (1969). ¹² S. M. Bhattacharya, C. Eaborn, D. R. M. Walden, J. Chem. Soc., 10C, 1367 (1969).