

УДК 541.124 + 542.92 : 547.254.9

ХИМИЯ

Ю. Г. БУНДЕЛЬ, В. К. ПИОТРОВСКИЙ, В. И. РОЗЕНБЕРГ,
академик О. А. РЕУТОВ

ОБРАЗОВАНИЕ ИНТЕРМЕДИАТОВ КАРБОКАТИОННОГО ТИПА ПРИ БРОМДЕМЕТАЛЛИРОВАНИИ РТУТНО- И ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Продолжая изучение реакции галодемеркурирования, в которой ранее нами было зафиксировано образование «аномальных» продуктов сольволитического характера ⁽¹⁾, мы провели реакцию бензилмеркурхлорида (БМХ) с одним эквивалентом брома в присутствии пяти эквивалентов сулемы в абс. ДМФ при 20° (оп. № 2), а также реакцию дибенилртути (ДБР) с эквивалентными количествами брома (оп. № 3) и бромнитрата (оп. № 4) в ДМФ при 0°. Раствор бромнитрата в ДМФ приготовлялся обменным разложением брома нитратом серебра (мольное соотношение 1 : 1) ⁽²⁾ непосредственно перед введением в реакцию. Была осуществлена также реакция ДБР с раствором, полученным при взаимодействии в ДМФ брома с нитратом серебра в мольном соотношении 1 : 2 (оп. № 5). Результаты анализа г.ж.х. продуктов реакций, методика проведения которых аналогична описанной ранее ⁽¹⁾, суммированы в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что проведение реакции галодемеркурирования в присутствии кислот Льюиса (HgCl₂, AgNO₃) резко повышает выход бензилформиата — продукта участия в реакции растворителя и соответственно снижает долю бромистого бензила. Контрольные опыты показывают, что обычным сольволизом бромистого бензила при каталитическом действии введенных добавок невозможно объяснить наблюдаемые изменения в соотношении продуктов.

Таблица 1

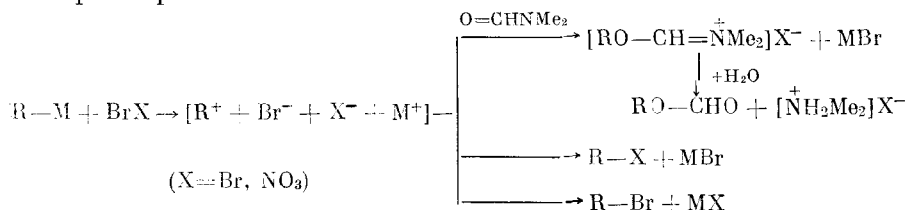
№ п.п.	Агент	Ртутноорганическое соединение (т-ра, °С)	Продолжительность реакции	Состав продуктов, мол. %						BaNO ₂ , мол. %
				PhCHO	PhCH ₂ OH	PhCH ₂ OSHO	PhCH ₂ Cl	PhCH ₂ Br	PhCH ₂ ONO ₂	
1	Br ₂	БМХ (20)	8 мин.	—	—	38,8 (6,3) *	2,5 (3,0)	58,7 (90,7)	—	100
2	Br ₂ + HgCl ₂	БМХ (20)	1 мин.	—	—	66,8 (3,2)	9,8 (6,8)	23,4 (90,0)	—	60 **
3	Br ₂	ДБР (0)	15 сек	5,2	1,3	31,2	—	52,3	—	95,5
4	BrONO ₂	ДБР (0)	1 мин.	1,0	1,0	43,7	—	43,3	1,0	85,0
5	BrONO ₂ + + AgNO ₃	ДБР (0)	20 сек	7,2 (1,4)	4,9 (0)	60,7 (2,6)	—	21,7 (96,3)	4,5 (0)	44,0 **
6	Br ₂	PhCH ₂ SnMe ₃ (20)	20 мин.	—	—	33,0	—	67,0	—	91
7	Br ₂	(PhCH ₂) ₂ Sn (20)	20 мин.	10,4	5,4	21,4	—	62,8	—	90

* В скобках приведены результаты контрольных опытов с бромистым бензилом в идентичных условиях.

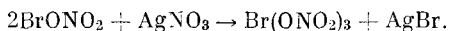
** Реакция намеренно не доводилась до конца с тем, чтобы снизить степень сольволитического превращения бромистого бензила в бензилформиат под действием кислот Льюиса.

Наряду с ртутьорганическими нами осуществлено также бромирование оловоорганических соединений (тетрабензилстаннана и бензилтриметилстаннана) бромом в ДМФ. Анализ г.ж.х. продуктов показал, что помимо бромистого бензила в реакции образуется бензилформиат. Таким образом, возникновение продуктов сольволитического характера не является особенностью только ртутьорганических соединений и обусловлено, по всей видимости, природой процесса галодеметаллирования.

Известно, что галогены являются весьма сильными окислителями. С другой стороны, в ряде случаев отмечалась способность металлоорганических соединений к окислению до карбониевых ионов (³, ⁴). Можно предположить, что в реакции галодеметаллирования наряду с обычным замещением имеет место окисление субстрата галондирующим агентом с образованием интермедиатов карбокатионного характера, реагирующих затем с растворителем:



Параллельно с сольволитическим превращением карбокатионного интермедиата возможно взаимодействие его с анионами, образующимися при восстановлении галондирующего агента (Br^- и NO_3^-), которое приводит к RBr и RONO_2 . Малый выход нитрата в сравнении с бромзамещенным (см. табл. 1, оп. №№ 4, 5) может быть связан с низкой нуклеофильностью NO_3^- -аниона. Связывание анионов Br^- кислотой Льюиса должно направлять реакцию преимущественно по сольволитическому пути, что и наблюдается на опыте (оп. №№ 1 и 2). Обратный эффект оказывает повышение концентрации бромид-иона при введении в реакционную смесь NH_4Br (¹). Реакция с бромнитратом, дающим при восстановлении меньше анионов Br^- , чем бром, приводит к большему выходу формиата (оп. №№ 3, 4). Резкое возрастание доли бензилформиата, наблюдающееся в оп. № 5, обусловлено, по-видимому, не только эффективным связыванием бромид-анионов катионами Ag^+ , но и участием в реакции нитрата трехвалентного брома (⁹), который может образовываться в результате взаимодействия бромнитрата с избытком AgNO_3 :



Окисление ртутьорганического соединения $\text{Br(ONO}_2)_3$ должно приводить преимущественно к продуктам сольволитического характера вследствие низкой нуклеофильности образующихся при восстановлении агента анионов NO_3^- и малого количества анионов Br^- .

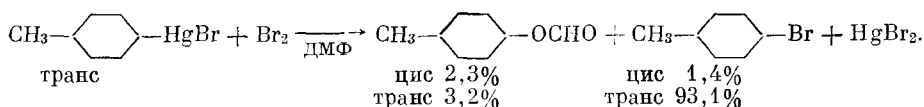
Бензиловый спирт, сопутствующий бензилформиату, может образовываться в результате частичного гидролиза формиата при разложении реакционной смеси водой. Так, известно, что при присоединении различных галондирующих агентов к олефинам в ДМФ и последующем гидролизе наряду с бромформиатами получают бромгидрины (⁵). Однако возможно и другое объяснение образования бензинового спирта. Недавно было показано (⁶), что бензильные ртутьорганические соединения, особенно ДБР, способны окисляться кислородом воздуха с образованием через промежуточные перекисные соединения бензинового спирта и бензальдегида. Последний нами обнаружен в продуктах бромдемеркурирования дибензилртути (см. табл. 1).

Как сообщалось ранее (¹), при бромдемеркурировании циклогексилмеркурбромид в ДМФ наряду с циклогексилбромидом образуется цикло-

гексилформиат. Мы изучили стереохимию указанной реакции на примере транс-4-метилциклогексилмеркурбромид. Данная модель была использована Дженсеном и Гейлом ⁽⁷⁾ для исследования стереохимии бромдемеркурирования, однако применявшийся этими авторами метод инфракрасной спектроскопии не позволил получить полных данных о составе смеси продуктов реакции. Мы воспользовались газохроматографическим методом в его адсорбционном варианте, применив в качестве адсорбента термическую сажу, графитированную при 3000°. В работе ⁽⁸⁾ было показано, что данный адсорбент позволяет полностью разделить все изомерные галогенметилциклогексаны.

Получив из соответствующих спиртов, разделенных ректификацией, цис- и транс-4-метилциклогексилформиаты, мы установили, что смесь указанных формиатов и цис- и транс-4-метилциклогексилбромидов может быть разделена на колонке, заполненной сажой (1,5 м × 2 мм; 160°; 10 мл/мин азота).

Количественный анализ продуктов реакции транс-4-метилциклогексилмеркурбромид с бромом в ДМФ (0,05 М при 20°) осуществлялся по методу внутреннего стандарта (*n*-октан). Суммарный выход по взятому ртутноорганическому соединению составлял 100%. Относительные количества продуктов (в мольных процентах) представлены на схеме



Сольволиз бромистого алкила в ДМФ под действием бромной ртути не происходит в условиях реакции ⁽¹⁾.

Мы провели также реакцию *n*-пропилмеркурбромид с двухкратным избытком брома в ДМФ (0,1 М ртутноорганического соединения) при 50°. В выделенном экстракцией толуолом после разбавления реакционной смеси водой продукте г.ж.х. были обнаружены наряду с *n*-пропилбромидом изопропилбромид (0,4%), изопропилформиат (0,1%) и *n*-пропилформиат (0,6%). Контрольный опыт, проведенный в идентичных условиях, показал, что за время реакции (8 мин.) не происходит заметного сольволиза, а также изомеризации бромистого пропила. Минимальное определяемое содержание перечисленных продуктов в бромистом пропиле составляло 0,01%. Условия анализа г.ж.х.: стальная капиллярная колонка (25 м, внутренний диаметр 0,25 мм); неподвижная фаза — Твин-85; температура 60°, скорость газа-носителя (азот) 1 мл/мин.

Высокая степень рацемизации в 4-метилциклогексилформиате (84%) и изомеризация в пропилформиате согласуются с предположением о карбокатионном характере интермедиата. Наблюдающееся снижение выхода формиата при переходе от бензильных ртутноорганических соединений к вторичному алкильному и, далее, к первичному совпадает с ожидаемым, исходя из относительной стабильности соответствующих карбониевых ионов.

Присутствие изопропилбромид в продуктах бромдемеркурирования в ДМФ *n*-пропилмеркурбромид, не содержащего примеси изомерной ртутноорганической соли *, свидетельствует об определенном вкладе реакции карбокатионного интермедиата с бромид-анионом (см. схему). Аналогичным образом может быть объяснена небольшая степень рацемизации в 4-метилциклогексилбромиде **. Однако роль указанной реакции в бромде-

* Проверялось по отсутствию бромистого изопропила в продуктах бромирования в пиридине.

** Не исключено, однако, что рацемизация обусловлена небольшим вкладом радикальной реакции ⁽⁷⁾.

металлировании алкильных производных ртути, по-видимому, незначительна в сравнении с бензильными, где большая часть бромистого бензила обусловлена рассматриваемой реакцией.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. Г. Бундель, В. И. Розенберг и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1791. ² T. Kikindai, Ann. chim. France (13), 1, 273 (1956). ³ В. Ц. Кампель, К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, ДАН, 197, 95 (1971). ⁴ M. Fleischmann, D. Pletcher, G. Sundholm, J. Electroanal. Chem., 31, 51 (1971). ⁵ D. R. Dalton, R. C. Smith, Tetrahedron, 26, 575 (1970). ⁶ И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Реутов, Журн. орг. хим., 7, 2014 (1971). ⁷ F. R. Jensen, L. M. Gale, J. Am. Chem. Soc., 82, 145 (1960). ⁸ Ю. Г. Бундель, А. М. Юдашев, О. А. Реутов, Журн. орг. хим., 6, 321 (1970). ⁹ M. Schmeisser, L. Taglinger, Chem. Ber., 94, 1533 (1961).