

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, А. К. ПРОКОФЬЕВ, Н. С. ЭРДЫНЕЕВ,
А. Е. БОРИСОВ, О. Ю. ОХЛОБЫСТИН

**ЦИС- И ТРАНС- β -ХЛОРВИНИЛМЕРКУРХЛОРИДЫ;
СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
И ИХ ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ**

Вопрос о свойствах и условиях взаимопревращения транс-хлорвинилмеркурхлорида (I) и цис- β -хлорвинилмеркурхлорида (II) имеет существенное значение для идей авторов этой статьи. Как уже сообщалось, только критерий п.м.р. позволил четко контролировать примесь геометрического изомера в обсуждаемых производных ртути и, соответственно, чистоту образца (¹, ²). Повторение экспериментов по стереохимии обмена металла, связанного с хлорвинильной группой на новом п.м.р.-чистом материале и подтвердило прежние выводы (²). При этом А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов пользовались для очистки цис-изомера тщательной кристаллизацией из гексана или петролейного эфира (³) под контролем п.м.р., а О. Ю. Охлобыстин (⁴) — связыванием транс-изомера в описанный ранее (⁵) пиридиновый комплекс и удалением последнего.

В дальнейшем, однако, было найдено, что полученный цис-изомер (т. пл. 56—60°) содержит от 3 до 8% транс-изомера (стереохимически чистый цис-изомер с т. пл. 63—64° получен при взаимодействии дп-(цис- β -хлорвинил)-ртути с пятихлористой сурьмой (⁶)). В связи с трудностью удаления остатков примеси транс-изомера возник вопрос о возможности взаимных переходов обоих стереоизомеров и в отсутствие радикальных инициаторов стереоизомеризации, что раньше не наблюдалось.

Оказалось, что стереоизомеризация цис- и транс- β -хлорвинилмеркурхлоридов осуществляется при достаточном повышении температуры или при введении хлорной ртути.

Нагревание расплава чистого (I) при 140—150° в продолжение 7 мин. приводит к образованию смеси стереоизомеров с соотношением цис : транс 1 : 1. При перегонке I (132°/3 мм) дистиллат содержит 24% цис-изомера. Кипячение толуольного раствора того же соединения в течение 10 час. привело к образованию 32% цис-изомера. Кипячение октанового раствора транс-хлорида (30 мин.) привело к образованию 57% цис-изомера. Все эти наблюдения не вызывают удивления, если вспомнить, что при повышенной температуре I легко расщепляется на ацетилен и сулему, и что в соответствии с наблюдением Р. Х. Фрейдлиной и О. В. Ногинной (⁷) ацетилен и сулема в газовой фазе при повышенной температуре образуют смесь стереоизомерных β -хлорвинилмеркурхлоридов.

Более неожиданным оказалось термическое превращение цис-изомера в транс-изомер. При нагревании первого соединения (баня, +75—85°) в расплаве в течение 25 мин. образовалась смесь с т. пл. 72—74°, содержащая 56% транс-изомера. Нагревание бензольного раствора цис-соединения в течение 3,5 час. дало смесь, содержащую 44% транс-соединения. В присутствии перекиси бензола изомеризация за 50 мин. дала те же 44% транс-изомера.

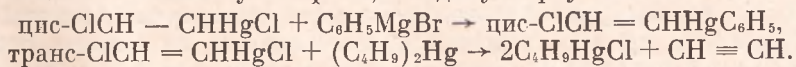
Стереоизомеризация катализируется в обоих направлениях сулемой в ТГФ, хотя при комнатной температуре процесс идет достаточно медленно. Так, используя спектры п.м.р. не удается заметить превращения транс-изомера в цис-изомер при действии 20 мол.% сулемы в течение 8 час. Через 24 часа образуется 32% цис-изомера. В аналогичных условиях че-

рез 2 суток цис-изомер дал 61% транс-соединения. Разумеется, все приведенные выше наблюдения не дают достаточных оснований для суждения о том, происходят ли стереоизомеризации через предварительную стадию элиминации ацетилен и воссоединения его с сулемой или же происходят в результате преодоления тем или иным способом энергетического барьера вращения вокруг двойной связи. На первый из этих вопросов мы собираемся ответить, используя изотопно меченные ацетилен и сулему.

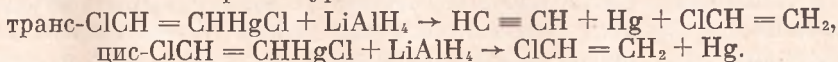
В предыдущих работах Несмеянова, Фрейдлиной и Борисова⁽⁸⁾ неоднократно отмечались более слабо выраженные квазикомплексные свойства цис-изомера, т. е. в первую очередь способность к реакции элиминации ацетилен, сравнительно с ее транс-изомером, что они склонны были объяснять менее благоприятными геометрическими условиями σ, σ -сопряжения связей $\text{Cl}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{Hg}$ (⁸⁻¹⁰). Охлобыстин, полагая, что цис-изомер вообще не обладает двойственной реакционной способностью, объясняет эту особенность цис-соединения внутримолекулярной координацией атомов ртути и хлора хлорвинильной группы (^{4, 11, 12}). Поскольку в большинстве прежних работ наблюдения за различием квазикомплексного поведения обоих стереоизомеров велись (в случае цис-изомера) на материале, содержащем примеси транс-изомера, было важно заново обследовать эти свойства цис-соединения.

Оказалось, что различие квазикомплексных свойств обоих изомеров еще больше, чем было описано до сих пор. Цис-изомер при действии иодистого натрия в ТГФ симметризуется в стереохимически чистую ди-(цис- β -хлорвинил)-ртуть, тогда как транс-изомер претерпевает квазикомплексный распад и элиминирует ацетилен.

В работе (¹³) исследована кинетика взаимодействия как транс-, так и цис-изомеров (как ясно теперь, содержащего примесь транс-изомера) с иодистым калием в 90% водном спирте. Измерение проводилось спектрофотометрически по накоплению K_2HgJ_4 , который образуется и из цис-изомера (в результате реакции симметризации), и из транс-изомера (реакция квазикомплексного разложения). Поэтому в этой работе сохраняет свое значение только кинетика транс-изомера. При реакции с бромистым фенилмагнием II образует несимметричное ртутноорганическое соединение цис- β -хлорвинилфенилртуть, тогда как транс-соединение количественно выделяет ацетилен при действии не только гриньярова реактива, но и при действии столь слабого нуклеофила, как дибутилртуть



Наконец, гидрогенолиз связей $\text{C}-\text{H}$ в обоих стереопроизводных β -хлорвинилртути посредством алюмогидрида лития протекает по-разному и может быть выражен уравнениями:



Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. R. Wells, W. Kitching, Austr. J. Chem., 17, 1204 (1964).
- ² А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и др., ДАН, 178, 1094 (1968).
- ³ А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и др., ДАН, 183, 118 (1968).
- ⁴ М. В. Кашутина, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 448.
- ⁵ Р. Х. Фрейдлиной, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 14.
- ⁶ А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Н. В. Новикова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1978.
- ⁷ Р. Х. Фрейдлиной, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 105.
- ⁸ А. Н. Несмеянов, Уч. зап. Московск. ун-в., 132, 5 (1950).
- ⁹ А. Н. Несмеянов, Избр. тр., 1, 1959, стр. 465.
- ¹⁰ Р. Х. Фрейдлиной, А. Н. Несмеянов, ДАН, 26, 59 (1940).
- ¹¹ Е. В. Брюхова, Т. А. Бабушкина и др., ДАН, 183, 827 (1968).
- ¹² Ю. В. Колодяжный, А. Д. Гарновский, О. Ю. Охлобыстин, ДАН, 191, 1322 (1970).
- ¹³ А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 286.