

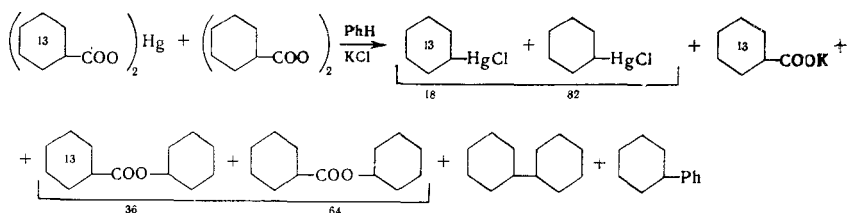
УДК 541+547.113

ХИМИЯ

А. Н. ЛОВЦОВА, Т. Н. ШАТКИНА, академик О. А. РЕУТОВ

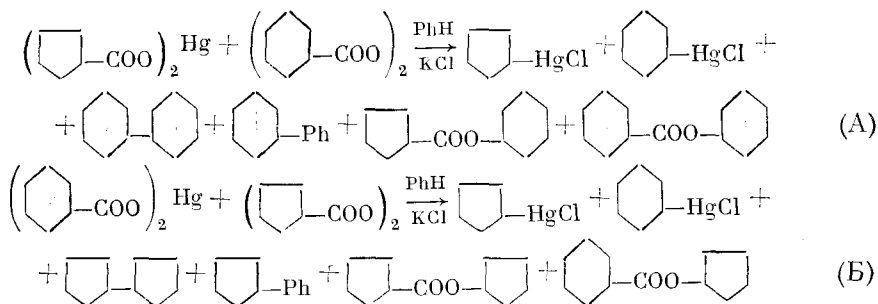
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ЦИКЛОПЕНТАНОАТА
И ЦИКЛОГЕКСАНОАТА РТУТИ С ПЕРЕКИСЯМИ

Ранее нами (1) при исследовании реакции циклогексаноата ртути, меченного ^{13}C в кольце, с перекисью циклогексаноила было установлено, что источником основных продуктов является перекись:



Так как полученные результаты были для нас неожиданными, мы изучили дополнительно следующие реакции: реакцию циклопентаноата ртути с перекисью циклогексаноила (реакция (А)) и реакцию циклогексаноата ртути с перекисью циклопентаноила (реакция (Б)). Обе реакции проводились в бензоле при 80° в условиях, описанных ранее (1). Состав продуктов реакции устанавливали методом г.ж.х. Ртутноорганические соединения предварительно переводили в соответствующие бромиды реакцией с бромом в ледяной уксусной кислоте. Данные анализа образующихся в изученных реакциях продуктов приведены на схеме 1 и в табл. 1 и 2.

Схема 1

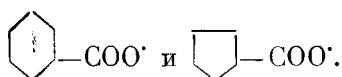


Как следует из схемы и из данных табл. 2, углеводороды — дициклоалканы и фенилциклоалканы образуются только из радикалов соответствующих перекисей: дициклогексан и фенилциклогексан в реакции (А) и дициклопентан и фенилциклопентан в реакции (Б).

Исследование смеси сложных эфиров показало, что в каждой реакции образуется два сложных эфира, спиртовая часть которых соответствует радикалу взятой перекиси, а кислотная — радикалу перекиси и ртутной соли.

Как видно из табл. 1, в реакции (А) в смеси ртутноорганических соединений преобладает циклогексилмеркурхлорид, что соответствует результатам, полученным с циклогексаноатом-¹³С ртути. Однако в реакции (Б), где по аналогии следовало ожидать образования преимущественно циклопентилмеркурхлорида, также преобладает циклогексилмеркурхлорид.



Рассматривая результаты, полученные в настоящей работе, можно предположить, что в исследуемой системе ртутная соль — перекись протекают две реакции: термическое разложение перекиси, ведущее к углеводам и сложному эфиру, и реакция перекиси с ртутной солью. Последняя, вероятно, начинается с атаки радикала перекиси по атому ртути, а дальше направление реакции определяется легкостью разложения образующихся карбоксилатных радикалов



Согласно данным (², ³), перекись циклогексаноила разлагается быстрее перекиси циклопентаноила. Этим и можно объяснить преимущественное образование циклогексилмеркурхлорида в обеих реакциях. Поскольку в реакционной смеси имеется избыток радикалов из перекиси, то образующиеся карбоксилатные радикалы рекомбинируют с радикалом перекиси, давая два сложных эфира.

Таблица 1






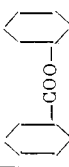
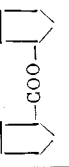
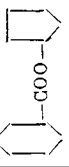
Состав продуктов реакций (А) и (Б). Фракция бромидов *

Реакция			Примечание
(А)	95	5	В смеси бромидов в обеих реакциях обнаружен бромбензол
(Б)	73	27	

* Г.ж.х. колонна 3 м, 10% три-циан-этоксипропан на хроматоне N—AW.

Таблица 2

Состав продуктов реакций (А) и (Б). Углеводородно-эфирная фракция *

Реакция								
(А)	11	0	5	0	23	61	0	0
(Б)	1	16	1	5	0	0	44	33

* В обеих реакциях образуется до 5% спиртов: циклогексанол в реакции (А) и циклопентанол в реакции (Б).

Отсутствие в обеих реакциях углеводородов, содержащих радикал из ртутной соли, и отсутствие сложных эфиров, которые содержат в спиртовой части радикал ртутной соли, позволяет предположить, что декарбоксилирование карбоксилатных радикалов происходит в комплексе ртутной соли с перекисью (⁴) с синхронной атакой образующихся циклоалкильных радикалов по ртути.

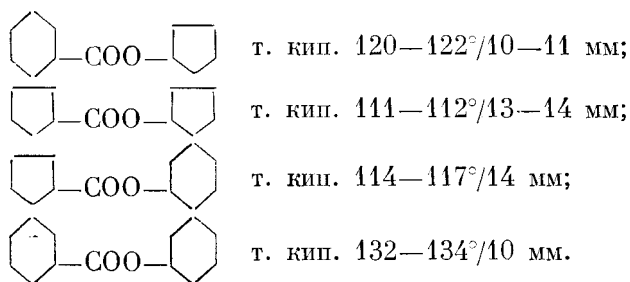
1. Циклопентаноат и циклогексаноат ртути получены по описанной методике (²). $(\text{C}_5\text{H}_9\text{COO})_2\text{Hg}$ т. пл. 72—73°. Лит. данные (²): т. пл. 75°. $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Hg}$ т. пл. 80—81°. Лит. данные (²): т. пл. 83°.

2. Перекиси циклопентаноила и циклогексаноила получены по методу, описанному в (³) в бензоле.

3. Реакция (А). К 5,25 г циклопентаноата ртути в 195 мл абс. бензола при кипении и перемешивании быстро прилили раствор 2,78 г перекиси циклогексаноила в 50 мл абс. бензола. Смесь кипятили 1 час, бензол упарили. К остатку прилили насыщенный раствор KCl, маслянистый осадок ртутноорганических соединений отфильтровали, промыли гексаном. Вес 1,08 г. Осадок залили 15 мл лед. уксусной кислоты, к суспензии прибавляли по каплям раствор брома в уксусной кислоте до полного растворения осадка. Смесь перемешивали 1 час при комнатной температуре, разбавили водой, экстрагировали пентаном. После удаления пентана смесь бромидов анализировали г.ж.х. Гексановый раствор высушили, отогнали гексан, остаток анализировали г.ж.х.

4. Реакция (Б). 7,8 г циклогексаноата ртути в 280 мл абсолютного бензола и 3,4 г перекиси циклопентаноила в 60 мл абсолютного бензола в условиях реакции (А) дали 1,55 г осадка ртутноорганических соединений. Обработка осадка бромом в ледяной уксусной кислоте дала смесь бромидов (г.ж.х.). Из гексанового раствора выделены углеводороды и сложные эфиры (г.ж.х.).

5. Для целей идентификации синтезированы следующие эфиры:



Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Н. Шаткина, А. Н. Ловцова и др., ДАН, т. 220, № 1 (1975). ² Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, Ю. Д. Бутько, ЖОХ, т. 40, № 3, 641 (1970). ³ Н. Hart, D. P. Wyman, J. Am. Chem. Soc., v. 81, 4891 (1959).