

УДК 547.258.11 + 547.254.9

ХИМИЯ

О. П. СЮТКИНА, Е. М. ПАНОВ, В. И. ЛОДОЧНИКОВА,
академик К. А. КОЧЕШКОВ

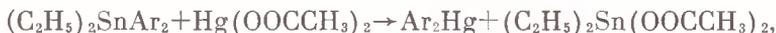
МЕТОД СИНТЕЗА ДИАРИЛРТУТИ С ПОМОЩЬЮ ДИАЛКИЛДИАРИЛОЛОВА

Для синтеза диарилртути металлоорганические соединения находят значительное применение. Обычно используют ариллитий или реактив Гриньяра в реакциях с хлорной или бромной ртутью (¹). В качестве промежуточных продуктов здесь образуются галогениды арилртути. Соединения последнего типа плохо растворяются в органических растворителях, в том числе эфире, и вторая стадия реакции — образование диарилртути протекает очень медленно. Неочищенный продукт, полученный этим методом, всегда содержит в значительных количествах галоидную арилртуть, удаление которой связано со значительными трудностями.

Арильные соединения олова и свинца в реакциях с сулемой широко исследованы Несмеяновым и Кочешковым (²). Во всех случаях сулема арируется до хлористой арилртути. Диарилртуть не образуется.

Взаимодействие уксуснокислой ртути с олово- и свинцовоорганическими соединениями исследовано в отдельных работах. Известно, что с тетрафенилсвинцом образуется ацетат фенилртути (³). Реакция триэтиларилолова с уксуснокислой ртутью изучена на значительном экспериментальном материале. Авторы интересовались влиянием заместителей в бензольном кольце на скорость реакции. Конечным продуктом арирования (тетрагидрофуран, 20°) является ацетат арилртути (⁴).

В данной работе для арирования уксуснокислой ртути мы использовали в основном диэтилдиарилолово. Соединения этого типа оказались наиболее удобными, так как продукты, образовавшиеся в результате реакции, легко разделяются. В качестве растворителя использовался хлороформ. Уксуснокислая ртуть в хлороформе не растворяется, но если хорошо растертый порошок уксуснокислой ртути при перемешивании прибавляют к раствору диэтилдифенилолова в хлороформе, то имеет место разогревание (обычно до 40—45°), через полчаса осадок уксуснокислой ртути исчезает. Реакцию заканчивают после нагревания до кипения в течение 1—2 час. Конечным продуктом арирования в этих условиях является диарилртуть:



где Ar — —C₆H₅—, *n*-C₆H₄—, *n*-ClC₆H₄—, *n*-BrC₆H₄—, α-C₁₀H₇—. Диэтилдиарилолово следует вводить в реакцию с некоторым избытком (10—15%). В этом случае реакционная смесь содержит только диарилртуть, диацетат диэтилолова и избыток диаэтилдиарилолова. Полученный раствор упаривают до трети первоначального объема, при этом диарилртуть выпадает в осадок, а диацетат диэтилолова и не вступившее в реакцию диэтилдиарилолово остаются в растворе.

Так, из 2,68 г диэтилди-(*n*-хлорфенил)-олова в 30 мл хлороформа и 2 г уксуснокислой ртути получают 2,45 г (95,7%) ди-*n*-хлорфенилртути, с т. пл. 242°.

Найдено % С 33,65; Н 2,12
C₁₂H₈Cl₂Hg. Вычислено %: С 33,97; Н 1,85

Из 2,49 г диэтилди-(α -нафтил)-олова и 1,71 г диацетата ртути в 40 мл хлороформа получают 2,15 г (91%) ди- α -нафтилртути с т. пл. 250°.

Найдено %: С 52,75; Н 3,14
C₂₀H₁₄Hg. Вычислено %: С 52,79; Н 3,07

Метод особенно полезен для синтеза ртутноорганических соединений ароматического ряда с заместителями в бензольном ядре, которые другими методами в чистом виде получить далеко не всегда удается.

Для арилирования уксуснокислой ртути могут быть использованы оловоорганические соединения других типов, например RSnAg₃. Так, с помощью этилтрифенилолова мы получили дифенилртуть с тем же выходом.

Алкилароматические оловоорганические соединения могут быть использованы и для получения ацетата арилртути. Здесь реагенты следует брать в рассчитанных количествах (растворитель хлороформ, при температуре его кипения). Можно вести реакцию и в две стадии, так как ацетат арилртути легко арируется до диарилртути.

В предыдущей работе (5) нам удалось показать, что диэтилдиарилолово вступает в реакцию с тетраацетатом свинца очень медленно. Но в присутствии уксуснокислой ртути при 50—60° реакция заканчивается в течение получаса с образованием диацетата диарилсвинца и диацетата диалкилолова. Роль уксуснокислой ртути в этой реакции оставалась неясной. Теперь можно утверждать, что в качестве промежуточного продукта образуется диарилртуть, которая, как известно, легко арирует тетраацетат свинца (6).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
10 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии, Ртуть, «Наука», 1965, стр. 19. ² К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов, ЖОХ, т. 4, 1102 (1934).
³ Е. М. Панов, К. А. Кочешков, ЖОХ, т. 25, 489 (1955). ⁴ Н. Hashimoto, Y. Morimoto, J. Organomet. Chem., v. 8, 27 (1967). ⁵ О. П. Сюткина, Е. М. Панов, К. А. Кочешков, ЖОХ, т. 43, 1322 (1973). ⁶ М. М. Надь, К. А. Кочешков, ЖОХ, т. 12, 409 (1942).