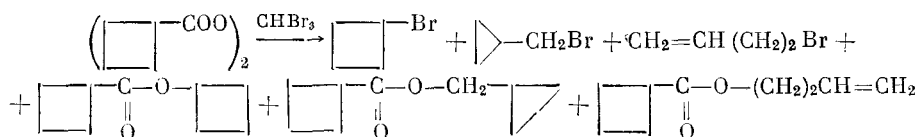


Т. Н. ШАТКИНА, К. С. МАЗЕЛЬ, академик О. А. РЕУТОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛОБУТАНОАТА РТУТИ
С ПЕРЕКИСЬЮ ЦИКЛОБУТАНОИЛА**

При исследовании термического распада перекиси циклобутаноила в бромформе нами обнаружено образование перегруппированных за счет сужения и раскрытия цикла продуктов — бромидов и сложных эфиров (1):



Эти же продукты были выделены нами и в реакции серебряной соли циклобутанкарбоновой кислоты с бромом (реакция Хундикера (2)).

Нас интересовал вопрос, происходят ли подобные перегруппировки в других свободнорадикальных реакциях. В качестве одной из таких реакций было выбрано декарбокислирование циклобутаноата ртути, иницированное перекисью циклобутаноила и у.ф. светом, свободнорадикальный механизм которого доказан Ю. А. Ольдекопом и сотрудниками (3). Реакция декарбокислирования циклобутаноата ртути была ими подробно изучена, однако авторами выделены только ртутноорганические соединения, а образование сложных эфиров не установлено.

Исходя из свойства перекисей ацилов образовывать при термическом разложении эфиры, мы надеялись обнаружить эти продукты и в реакции циклобутаноата ртути, иницированной перекисью циклобутаноила.

Реакция циклобутаноата ртути с перекисью циклобутаноила (реакция 1) проводилась в бензоле при 80° при соотношении ртутной соли к перекиси 1:1 аналогично (3). Состав продуктов реакции устанавливали методом г.ж.х. (колонка 3 м, 10% трис-β-цианэтоксипропан на хроматоне N—AW, 160°, He 80 мл/мин.) и я.м.д.р. ¹³C (4). Полученные результаты приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, помимо циклобутилмер-

Таблица 1

Состав основных продуктов реакции циклобутаноата ртути

Условия реакции	Выход $\square\text{—HgBr}$, %	Соотношение, отн. %			Выход эфиров, %
		$\square\text{—CO—}\square$	$\square\text{—C—O—}\square$ -CH ₂ - \triangle	$\square\text{—CO(CH}_2)_2\text{CH=CH}_2$	
$(\square\text{—COO})_2$	27	42	46	12	24
<i>hν</i>	28	—	—	—	0

курбромида, образуется в значительных количествах циклобутиловый эфир циклобутанкарбоновой кислоты, а также перегруппированные эфиры: циклопропилметиловый и β-бутениловый эфиры циклобутанкарбоновой кислоты. Образующиеся в реакции углеводороды не исследовались.

Фотохимический распад циклобутаноата ртути (реакция 2) проводился также в бензоле при 80° аналогично (2). Состав продуктов реакции приведен в табл. 1. Как следует из таблицы, при фотохимическом распаде циклобутаноата ртути образования сложных эфиров не происходит.

Отсутствие эфиров в реакции (2) и, наоборот, их образование в реакции 1 говорит о том, что основным источником для образования сложных эфиров является перекись циклобутаноила.

В связи с тем, что в литературе нет единого мнения о механизме образования сложных эфиров при разложении перекисей ацилов и в реакции Хупсдикера, полученные результаты не позволяют нам сделать вывод о механизме обнаруженной перегруппировки образующихся сложных эфиров.

Циклобутанкарбоновую кислоту получали аналогично (5) окислением циклопентанона H_2SeO_4 и 30% H_2O_2 в трет-бутаноле, т. кип. 89—91°/10 мм. Лит. данные (6): т. кип. 74—76°/2,5 мм. Циклобутаноат ртути получали аналогично (3) из циклобутаноата калия и $Hg(NO_3)_2$. Перекись циклобутаноила получали в бензоле, как (8).

Реакция циклобутаноата ртути с перекисью циклобутаноила. К кипящей смеси 9,6 г циклобутаноата ртути в 200 мл бензола быстро приливали при перемешивании 4,7 г перекиси циклобутаноила в 200 мл бензола. Смесь нагревали при 80° до прекращения выделения газа, фильтровали, фильтрат упаривали на роторе. К остатку добавляли 30 мл 20% раствора KBr , смесь кипятили 2 часа и экстрагировали $CHCl_3$, сушили $MgSO_4$, $CHCl_3$ отгоняли на роторе, остаток экстрагировали *n*-гексаном, твердый остаток перекристаллизовывали из спирта, вес циклобутилмеркуробромида 4,4 г (27% в расчете на исходную ртутную соль и перекись), т. пл. 160—161°. Строение циклобутилмеркуробромида и отсутствие перегруппированных солей — циклопропилметилмеркуробромида и 3-бутенилмеркуробромида установлено я.м.д.р. ^{13}C путем сравнения с известными соединениями: δ_{CS_2} для циклобутилмеркуробромида 144,9, 159,2 и 166,3 м.д. Гексановую фракцию упаривали на роторе, собирали фракцию 94—100°/25 мм, вес 2,2 г. Смесь эфиров гидролизovali кипячением с 20% $NaOH$, образующуюся смесь спиртов перегоняли с паром, дистиллят экстрагировали эфиром, после упаривания эфира собирали фракцию 115—125°. Лит. данные (9, 10): т. кип. циклобутанола 123°/733 мм, т. кип. циклопропилкарбинола 121—123° и т. кип. 3-бутанола 110—114,5°.

Реакция фотолиза. Смесь 6 г циклобутаноата ртути и 225 мл бензола облучали лампой ПРК-4 при 80° до прекращения выделения газа. Смесь обрабатывали, как указано выше.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
12 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Н. Шапкина, О. А. Реутов, Журн. орг. хим., т. 10, 873 (1974). ² Т. Н. Шапкина, А. Н. Ловцова и др., ДАН, т. 207, 4373 (1972). ³ Ю. А. Ольдекон, Н. А. Майер и др., т. 41, 828 (1971). ⁴ E. Lippmaa, J. Past et al., Eesti NSV Tead. Akad. Toimetised, füüs.-matem., В. 15, 58 (1966). ⁵ H. M. Hellman, A. Rosegay, Tetrahedron Letters, v. 13, 1 (1959). ⁶ G. Rayne, C. Smith, J. Org. Chem., v. 22, 1680 (1957). ⁷ H. R. Henze, C. W. Gayber, J. Am. Chem. Soc., v. 74, 3615 (1952). ⁸ H. Hart, D. P. Wyman, J. Am. Chem. Soc., v. 81, 4891 (1959). ⁹ R. A. Sneen, K. M. Lewandowski et al., J. Am. Chem. Soc., v. 83, 4847 (1961). ¹⁰ К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетич. методы в области металлоорганич. соединений, в. 1, 1949, стр. 172.