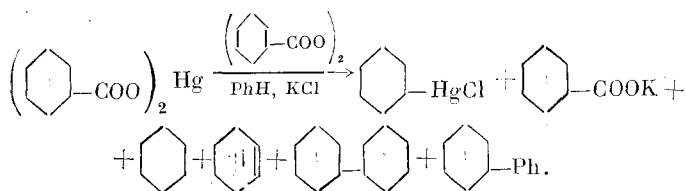


Т. Н. ШАТКИНА, А. Н. ЛОВЦОВА, Т. И. ПЕХК,  
Э. Т. ЛИПМАА, академик О. А. РЕУТОВ

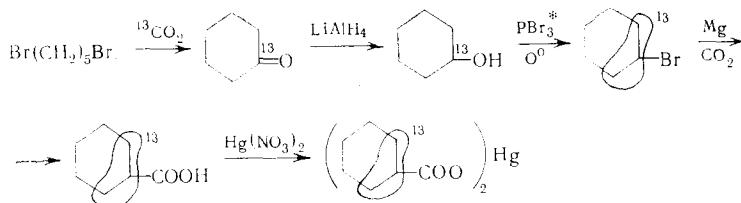
**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНОАТА РТУТИ,  
МЕЧЕННОГО  $^{13}\text{C}$ , С ПЕРЕКИСЬЮ ЦИКЛОГЕКСАНОИЛА**

В настоящей работе мы предприняли попытку установить возможность изомеризации свободного циклогексильного радикала с использованием метода меченых атомов, а именно стабильного изотопа  $^{13}\text{C}$ . В качестве модельной свободно-радикальной реакции было выбрано декарбоксилирование ртутной соли циклогексанкарбоновой кислоты, инициированное перекисью циклогексаноила, описанное Ю. А. Ольдекопом с сотр. (1)

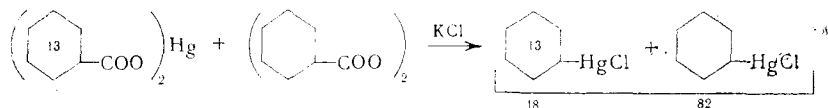


Начиная наше исследование, мы считали, что, имея меченый циклогексаноат ртути и исходя из предложенного Ю. А. Ольдекопом свободно-радикального механизма этой реакции, нам удастся по распределению  $^{13}\text{C}$  в образующемся в реакции циклогексилмеркурхлориде определить наличие или отсутствие изомеризации в промежуточно образующемся циклогексильном радикале\*.

Исходный циклогексаноат ртути, меченный  $^{13}\text{C}$ , был получен по следующей схеме:



Реакция декарбокслирования проводилась в бензоле при  $80^\circ$  в условиях, описанных в (2). В результате проведенной нами реакции были получены неожиданные данные. При снятии спектров я.м.д.р.  $^{13}\text{C}$  оказалось, что циклогексилмеркурхлорид содержит только 18% от исходного количества  $^{13}\text{C}$ , а следовательно, 80% циклогексилмеркурхлорида образуется из перекиси; таким образом циклогексилмеркурхлорид является не продуктом декарбокслирования ртутной соли, а в основном продуктом реакции перекиси с ртутной солью:



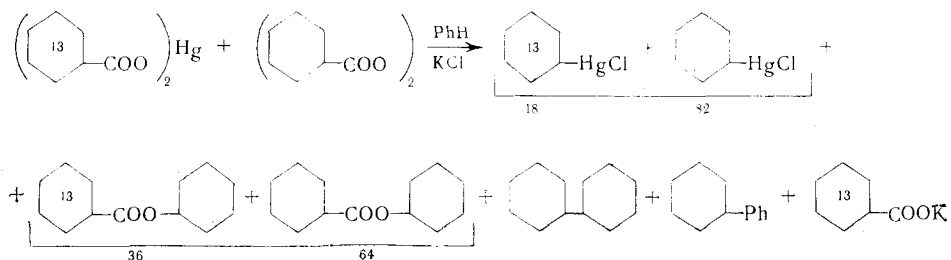
\* При обработке циклогексанола-1- $^{13}\text{C}$   $\text{PBr}_3$  при  $0^\circ$  происходит частичная изомеризация и метка  $^{13}\text{C}$  оказывается распределенной в 1, 2 и 6 положениях.

Низкое обогащение  $^{13}\text{C}$  полученного циклогексилмеркурхлорида не позволило обнаружить количественные изменения по кольцу и решить вопрос о наличии или отсутствии изомеризации.

Кроме того, помимо циклогексилмеркурхлорида и углеводородов, был выделен в значительном количестве циклогексильевый эфир циклогексанкарбоновой кислоты. Последний был гидролизован до циклогексанола и циклогексанкарбоновой кислоты. Методом я.м.д.р. установлено, что циклогексанол не содержит  $^{13}\text{C}$ , а в циклогексанкарбоновой кислоте содержится 36%  $^{13}\text{C}$ . Отсюда следует, что в исследуемой реакции образуются два эфира  $\text{RCOOR}$  и  $^{13}\text{RCOOR}$  ( $\text{R}$  = циклогексил) за счет реакции радикалов  $\text{R}^{\cdot}$  перекиси с карбоксилатными радикалами  $\text{RCOO}^{\cdot}$  перекиси и  $^{13}\text{RCOO}^{\cdot}$  ртутной соли.

Двухциклогексан и фенилциклогексан содержат только следы  $^{13}\text{C}$  (~1%) и, следовательно, образуются также из перекиси. Распределение  $^{13}\text{C}$  в образующихся циклогексане и циклогексене из-за их малых количеств не устанавливали.

Из полученных результатов следует, что основные продукты реакции образуются из перекиси, а соль декарбоксилируется только частично:



Отсюда следует, что в исследуемой реакции происходит не декарбоксилирование ртутной соли, а реакция ее с перекисью, которая, следовательно, является не только инициатором, но и участником реакции.

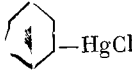
Циклогексанол-1- $^{13}\text{C}$  получен, как описано ранее (4). Т. кип. 69—70°/20 мм. Лит. данные (4): т. кип. 64—66°/15 мм.

Циклогексилбромид- $^{13}\text{C}$  получен обработкой циклогексанола-1- $^{13}\text{C}$   $\text{PBr}_3$  при 0°. Т. кип. 65—67°/28 мм. Лит. (5): т. кип. 63—65°/25 мм.

Циклогексан- $^{13}\text{C}$ -карбоновая кислота получена реакцией циклогексилбромид- $^{13}\text{C}$  с магнием и последующей карбонизацией тв.  $\text{CO}_2$ . Т. кип. 105—107°/9 мм. Лит. данные (6): т. кип. 105—106°/4 мм.

Циклогексаноат- $^{13}\text{C}$  ртути получен аналогично (4). Т. пл. 82—83°. Лит. данные (4): т. пл. 83°.

Перекись циклогексаноила получена по методу, описанному в (7), в бензоле.

Реакция циклогексаноата- $^{13}\text{C}$  ртути с перекисью циклогексаноила. К 2,1 г циклогексаноата- $^{13}\text{C}$  ртути (общее обогащение  $^{13}\text{C}$ —21%) в 55 мл абс. бензола при кипении и перемешивании быстро прилили раствор 1,2 г \* перекиси циклогексаноила в 40 мл абс. бензола. Смесь кипятили 1 час, фильтровали, бензол отгоняли, к остатку приливали насыщ. раствор  $\text{KCl}$ . Маслянистый осадок отфильтровали, промыли гексаном. Вес осадка 1,14 г. Т. пл. (из бензола) 159—159,5°. Лит. данные (4): — $\text{HgCl}$  т. пл. 158—159°.

Гексановый раствор высушили над  $\text{MgSO}_4$ , упарили гексан, остаток (1,6 г) анализировали г.ж.х. (колонка 3 м, 10% трис-цианэтоксипропан

\* Взято соотношение соль : перекись = 1 : 1, количество перекиси определено титрованием.

на хроматоне). Состав продуктов: дициклогексан (25%), циклогексанол (8%), фенилциклогексан (6%), циклогексиловый эфир циклогексанкарбоновой кислоты (60%).

После гидролиза смеси 20% NaOH нейтральная фракция содержит: дициклогексан (25%, следы  $^{13}\text{C}$ ), фенилциклогексан (8%, следы  $^{13}\text{C}$ ), циклогексанол (67%, небогатен). Кислая фракция содержит циклогексан- $^{13}\text{C}$ -карбоновую кислоту.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
23 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. А. Ольдекон, Н. А. Майер, Ю. Д. Бугько, ЖОХ, т. 40, № 3, 641 (1970).  
<sup>2</sup> Т. Н. Шаткина, К. С. Мазель, О. А. Реугов, ДАН, т. 219, № 6 (1974). <sup>3</sup> О. А. Реугов, Т. Н. Шаткина и др., ДАН, т. 181, 1400 (1968). <sup>4</sup> А. Н. Ловцова, Т. Н. Шаткина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 3, 618 (1972). <sup>5</sup> O. Grummitt, Org. Synth., v. 19, 88 (1939).  
<sup>6</sup> G. S. Hiers, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., v. 48, 2385 (1926). <sup>7</sup> H. Hart, D. P. Wyman, J. Am. Chem. Soc., v. 81, 4891 (1959).