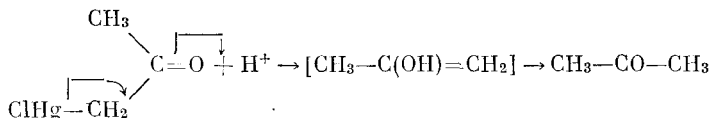
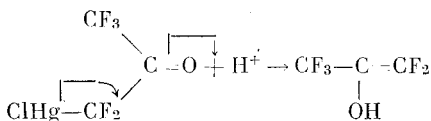


Реакция протодемеркурирования α -меркуркарбонильных соединений приводит, естественно, к соответствующим альдегидам или кетонам; из-за нестабильности простейших еполов по продуктам реакции нельзя сделать вывод о том, куда направлена атака протона — на атом углерода или на атом кислорода. Ряд соображений, в том числе кинетические данные, дают основания полагать, что и в этом случае имеет место первоначальная атака на атом кислорода, т. е. реакция с переносом реакционного центра (⁶, ⁷), например:



Нами получено прямое доказательство того, что реакция протодемеркурирования α -меркуркарбонильных соединений происходит с переносом реакционного центра: взаимодействие хлормеркурперфторацетона с концентрированной серной кислотой дало с высоким выходом енол (I):



Разумеется, результат реакции объясняется прежде всего чрезвычайной стабильностью енола (I) к кислотам, отмеченной нами ранее (³).

Другим важным фактором, достойным внимания, является устойчивость C—Hg-связи в перфторалкилртутных соединениях по отношению к электрофильным реагентам, в том числе и к кислотам (⁸), что, очевидно, создает дополнительное затруднение для протодемеркурирования без переноса реакционного центра.

Трифторацетоксимеркурперфторацетон (II). К раствору 7,2 г трифторацетата ртути в 20 мл абс. эфира при 20° прибавили по каплям 2,9 г енола (I) и оставили на ночь. Затем реакционную смесь центрифугировали, раствор отделили, эфир и летучие продукты реакции испарили в вакууме (1 мм). В остатке получили 6,2 г (79,2%) кетона (II). Спектр я.м.р. ¹⁹F (в эфире): CF₃COO—3,5 (с.); CF₃—3,7 (тр.); CF₂ 17,3 (кв.); J_{CF₃-CF₂}=7,7; J¹⁹⁹Hg-CF₃=39,6; J¹⁹⁹Hg-CF₂=1234,2. И.-к. спектр, см⁻¹: 1680 (сложноэфирный карбонил), 1775 (кетонный карбонил). Спектры я.м.р. ¹⁹F получены на спектрометре «Hitachi H-60», рабочая частота 56,4 Мгц, химические сдвиги приведены в миллионных долях относительно внешнего эталона — CF₃COOH, константы спин-спинового взаимодействия J приведены в герцах. И.-к. спектры получены на спектрометре UR-20 для чистых веществ.

1-Трифторацетоксимеркурперфторпропан-2,2-диол (III). Кетон (II) оставили на воздухе на 20 час.; количественно получили вещество III, т.пл. 123—125°. Спектр я.м.р. ¹⁹F (в эфире): CF₃COO—3,64 (с.); CF₃ 1,7 (тр.); CF₂ 12,9 (кв.); J_{CF₃-CF₂}=10,2; J¹⁹⁹Hg-CF₂=68,2; J¹⁹⁹Hg-CF₃=1477. И.-к. спектр, см⁻¹: 1695 (C=O), 3350 (OH).

Найдено %: С 12,65; Н 0,39; Hg 41,93
C₅H₂HgF₈O₄. Вычислено %: С 12,54; Н 0,43; Hg 41,97

Хлормеркурпентафторацетон (IV). К эфирному раствору 17,1 г кетона (II) при —50° по каплям прибавили 3,0 г хлористого ацетила. Температуру смеси довели до комнатной, эфир и летучие продукты реакции испарили в вакууме (1 мм). В остатке получили 13,8 г (97,9%) кетона (IV). Спектр я.м.р. ¹⁹F (в диглиме): CF₃—4,3 (тр.); CF₂ 21,5 (кв.); J_{CF₃-CF₂}=7,6; J¹⁹⁹Hg-CF₃=31,8; J¹⁹⁹Hg-CF₂=1029,4.

2-Ацетоксимеркурперфторпропен (V). К эфирному раствору 7,8 г кетона (II) при 20° прибавили по каплям 2,7 г хлористого ацетила. Летуче-

чие продукты реакции отогнали при 1 мм в ловушку, охлаждаемую до -78° . Содержимое ловушки промыли водой, органический слой высушили сульфатом магния и перегнали. Получили 2,6 г (80,0%) вещества V, т. кип. $75-6^{\circ}$. Спектр я.м.р. ^{19}F : $\text{CF}_3-9,9$; F-цис (относительно CF_3) 17,8; F-транс 8,9; $J_{\text{F}_{\text{цис}}-\text{F}_{\text{транс}}} = 33,8$; $J_{\text{CF}_3-\text{F}_{\text{цис}}} = 20,9$; $J_{\text{CF}_3-\text{F}_{\text{транс}}} = 11,3$. И.-к. спектр, см^{-1} : 1775 (C=C), 1810 (C=O)

Найдено %: C 34,62; H 1,87; F 50,02
 $\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_5\text{O}_2$. Вычислено %: C 34,58; H 1,57; F 50,00

2-Триметилсилоксиперфторпропен (VI). К раствору 4,0 г кетона (IV) в 3 мл диглима добавили 1,2 г триметилсилилхлорида и нагревали смесь при 70° 30 мин. Летучие продукты реакции отогнали при 1 мм в ловушку, охлаждаемую до -78° ; собравшийся продукт перегнали повторно. Получили 1,7 г (70,8%) вещества VI, т. кип. $80-1^{\circ}$. Спектр я.м.р. ^{19}F : $\text{CF}_3-9,0$; F-цис (относительно CF_3) 29,1; F-транс 18,6; $J_{\text{F}_{\text{цис}}-\text{F}_{\text{транс}}} = 57,2$; $J_{\text{CF}_3-\text{F}_{\text{цис}}} = 25,7$; $J_{\text{CF}_3-\text{F}_{\text{транс}}} = 9,7$. И.-к спектр, см^{-1} : 1762 (C=C).

Найдено %: C 32,27; H 4,35
 $\text{C}_6\text{H}_9\text{SiF}_5\text{O}$. Вычислено %: C 32,73; H 4,09

Протодемеркурирование хлормеркурпентафторацетона. К 5,2 г кетона (IV) добавили 3 мл концентрированной серной кислоты; при нагревании отогнали 1,6 (77,5%) енола (I), т. кип. 550 . Лит. данные ⁽³⁾: т. кип. 55° . Вещество идентифицировано с заведомым образцом методом я.м.р. спектроскопии.

Институт элементорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Р. Полищук, Л. С. Герман, И. Л. Кнуляну, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 787. ² B. L. Dyatkin, L. G. Zhuravkova et al., J. Organometal. Chem., v. 31, 15 (1971). ³ Р. А. Беккер, Г. Г. Меликян и др., ДАН, т. 217, № 6, 1320 (1974). ⁴ И. Л. Кнуляну, Чень Ци-юнь, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1960, 686. ⁵ А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Э. М. Туманова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1949, 601. ⁶ J. R. Gold, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., v. 70, 2874 (1948). ⁷ L. L. Schaefer, L. Garcia, Chem. Commun., 1971, 373. ⁸ B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin et al., Tetrahedron, v. 27, 2843 (1971).