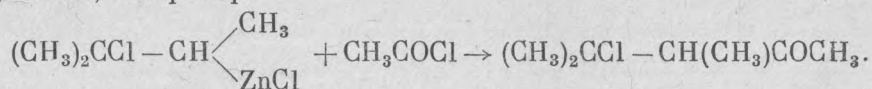


ХИМИЯ

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ, член-корреспондент Академии Наук СССР
О СТРОЕНИИ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ
МЕТАЛЛОВ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

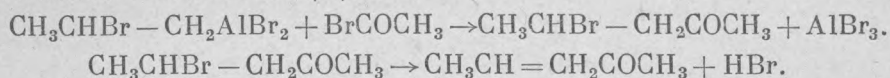
Соли многих металлов способны присоединяться к непредельным соединениям. Устойчивость и реакционная способность продуктов присоединения солей различных металлов варьируют в широких пределах. Так, например, существование двойного соединения азотнокислого серебра с этиленом ⁽¹⁾ доказано лишь косвенным образом. Двойное соединение полухлористой меди с этиленом отдает этилен уже при отгонке растворителя в вакууме ⁽²⁾. Хлористый цинк с рядом олефинов образует настолько крупные и характерные кристаллы, что их можно пинцетом отделить от остальных компонентов реакционной смеси ⁽³⁾. Ртутные соли с олефинами дают продукты присоединения, способные выдерживать перекристаллизацию ⁽⁴⁾. Треххлористый мышьяк присоединяется к этилену и ацетилену с образованием продуктов, выдерживающих перегонку в вакууме при температурах, достигающих 160° [для (СНСН=СН)₃As ^(5,6)]. Непредельные соединения, содержащие двойную связь, присоединяют также галогениды платины [например С₂Н₄·PtCl₂ ^(7,8,9,27,33), С₆Н₅СН=СН₂·PtCl₂ ^(9,33)], палладия ⁽¹⁰⁾ [например (С₂Н₄·PdCl₂)₂, (цикл. С₆Н₁₀·PdCl₂)₂, (С₈Н₈PdCl₂)₂ и др.], алюминия ⁽¹¹⁾, мышьяка ⁽¹²⁾ [например С₂Н₄·AsCl₃], сурьмы ⁽¹³⁾, олова ⁽¹³⁾, железа ⁽¹³⁾. Ацетилен, его гомологи и производные присоединяют AgNO₃ ⁽¹⁴⁾, CuCl ⁽¹⁵⁾, AuCl₃ ⁽¹⁴⁾, PdCl₂ ⁽¹⁶⁾, HgX₂ ^(17,18,19,29) и др.

Несмотря на большое различие в устойчивости и реакционной способности, многие из этих продуктов присоединения проявляют одну общую особенность: в зависимости от условий и реагента они ведут себя то как молекулярные комплексы, например С₂Н₄·MX_m или С₂Н₂·MX_m, то как продукты присоединения по кратной связи—XСН₂—СН₂MX_{m-1} и соответственно XСН=СНMX_{m-1}. Проявляют эту двойственность даже крайние члены ряда. Так, если взять, например, двойные соединения хлористого цинка с олефинами, представляющие собой кристаллические вещества, не растворимые в индифферентных растворителях, не окисляющиеся на воздухе и, следовательно, в этом отношении совершенно не похожие на цинк-алкилы, то эти вещества взаимодействуют с хлористым ацетилом с образованием кетонов ⁽²¹⁾, реакция, типичная для цинкорганических соединений, например:



Точно так же эквимолекулярная смесь треххлористого (или бромистого) алюминия с олефинами, как показал Крапивин, реагирует с хлорангидри-

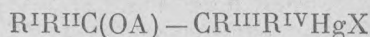
дами кислот с образованием после обработки горячим раствором соды α - β -ненасыщенных кетонов (31):



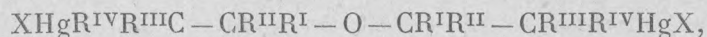
При действии фосгена имеет место образование хлорангидридов β -галлоидокислот (32).

С другой стороны, чрезвычайно устойчивые продукты присоединения треххлористого мышьяка к ацетилену $\text{ClCH} = \text{CHAsCl}_2$; $(\text{ClCH} = \text{CH})_2\text{AsCl}$ и $(\text{ClCH} = \text{CH})_3\text{As}$, которые по отношению к многим реагентам ведут себя как настоящие органические хлорарсины (например окисляются перекисью водорода в соответствующие β -хлорвиниларсиновые кислоты; первые два продукта гидролизуются под действием аммиака в соответствующие оксиды, обратно получают при восстановлении сернистым газом соответствующих кислот и т. д.), отщепляют ацетилен под действием крепкой щелочи. Такого рода разрыв $\text{C} - \text{As}$ связи не имеет прецедентов среди других классов мышьяковоорганических соединений.

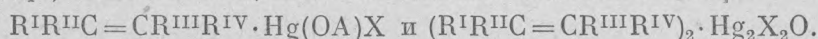
Наиболее подробно изучались продукты присоединения основных ртутных солей к олефинам. В отношении их строения высказаны две прямо противоположные точки зрения. Именно, одни (Гоффманн, Занд, Адамс) считают их построенными главновалентно по типу



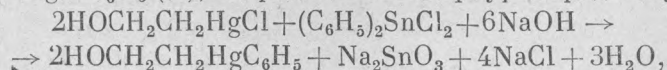
и



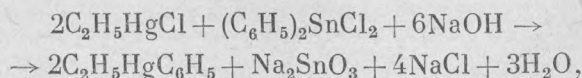
где R^{I} , R^{II} , R^{III} , R^{IV} — алкил, арил, водород; A — водород или алкил, X — анион. Главные доказательства: отсутствие характерных реакций иона ртути, способность гидроксила ацилироваться, образование этилениодгидрина из этанолртутихлорида (продукта присоединения HOHgCl к этилену) под действием эфирного раствора иода. Другие (Маншо, Пфейффер и др.) описывают их, как комплексные соединения типа



Важнейший довод: выделение олефина при действии на эти вещества минеральных кислот, а также реагентов, способных уводить ртутную соль в комплекс (KCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и т. д.) [Литературный обзор по этому вопросу см. в нашей работе (22)]. Обычные ртутноорганические соли в первом случае отщепляют предельный углеводород $\text{RHgX} + \text{HX} \rightarrow \text{RH} + \text{HgX}_2$, а во втором претерпевают симметризацию в смысле такой, например, схемы: $2\text{RHgCl} + 4\text{KCN} \rightarrow \text{R}_2\text{Hg} + \text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4 + 2\text{KCl}$. Мы также нашли ряд реакций, в которых продукты присоединения ртутных солей к непредельным ведут себя как настоящие ртутноорганические соединения. Сюда относятся, во-первых, арилирование их дифенилдихлорстаннаном в щелочной среде, приводящее к образованию несимметрических продуктов $\text{R}^{\text{I}}\text{R}^{\text{II}}\text{C}(\text{OH}) - \text{CR}^{\text{III}}\text{R}^{\text{IV}} - \text{Hg} - \text{C}_6\text{H}_5$ (22), напр. для этанолртутихлорида по уравнению:

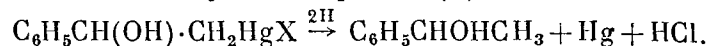


совершенно аналогично тому, как арилируется, например, этилртутихлорид (23)

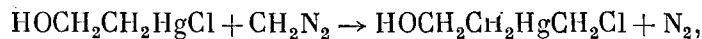


в то время, когда свободная или координационно связанная сулема арилировалась бы в этих условиях с образованием дифенилртути (24).

Во-вторых, гидроксильная группа этанолртути реагирует с фенил-изоцианатом с образованием соответствующего эфира фенилкарбаминной кислоты: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{HgBr} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HgBr}$ (22), что доказывает наличие спиртового гидроксила. В-третьих, восстановление амальгамой натрия, например, продукта присоединения ацетата ртути к стиrolу дает соответствующий карбинол (25):



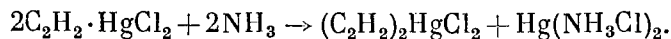
Однако мы нашли и такие реакции, результат которых с равным правом может быть истолкован в пользу взгляда на эти продукты как на комплексные. Так, взаимодействие этанолртутихлорида с диазометаном приводит к веществу $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{HgCH}_2\text{Cl}$



которое, однако, устойчиво только в растворе. Изолированное, оно уже при 0° претерпевает разложение с выделением этилена (26), так что его с равным основанием можно считать построенным как комплекс $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Hg}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$.

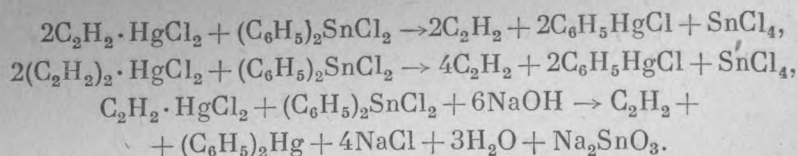
Ясно, что как механизм реакции присоединения солей различных металлов к непредельным соединениям, так и строение получающихся продуктов должны иметь много общего. Мы считаем, что имеются все основания утверждать возможность существования всех этих продуктов присоединения в гибридной (резонансной) форме.

Изучение строения продуктов присоединения сулемы к ацетилену состава $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ и $(\text{C}_2\text{H}_2)_2 \cdot \text{HgCl}_2$ подтверждает такое мнение. Эти вещества выбраны нами в качестве объекта исследования потому, что, представляя собой простейшие члены ряда продуктов присоединения ртутных солей к непредельным соединениям, содержащим тройную углерод-углеродную связь, они хорошо идентифицируемы (в отличие от подробно изучавшегося неплавкого и нерастворимого продукта состава $\text{C}_2\text{H}_2\text{ONHg}_3\text{Cl}_3$), выдерживают перекристаллизацию и растворимы в органических растворителях, что делает их весьма ценными для целей исследования не только химическими, но и физико-химическими методами. Реакционная способность их изучена очень мало, а строение по существу не изучалось. Мы разработали очень простой способ приготовления продукта состава $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{HgCl}_2$, который заключается в насыщении в течение трех часов ацетиленом раствора сулемы (72 г) в соляной кислоте 1:1 (75 см³). После отделения выпавшего осадка (примерно 25—30 г) в фильтрат добавляется столько сулемы, чтобы компенсировать убыль ее вследствие выделения продукта присоединения, и насыщение продолжается снова. Таким образом удается почти нацело использовать сулему. Перекристаллизованное из бензола вещество плавится при 123—124° с разложением. Второй продукт готовился по Дженкинсу (30) осторожной симметризацией раствора первого в хлороформе под действием аммиака по уравнению:

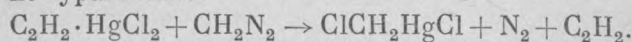


Перекристаллизованный из смеси петролейного и этилового эфиров, он плавится при 59—60°. Для обоих веществ мы констатировали два типа реакций. Первый тип характеризуется освобождением ацетилена и образованием продуктов взаимодействия сулемы с взятым реагентом. Сюда относятся:

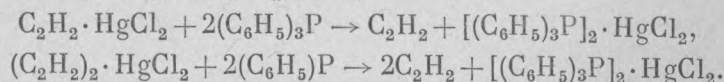
1. Взаимодействие обоих соединений с дифенилдихлорстаннаном в нейтральной и щелочной среде, приводящее к почти количественному образованию (на холоду) соответственно хлористой фенилртути и дифенилртути и освобождению ацетилена по уравнениям:



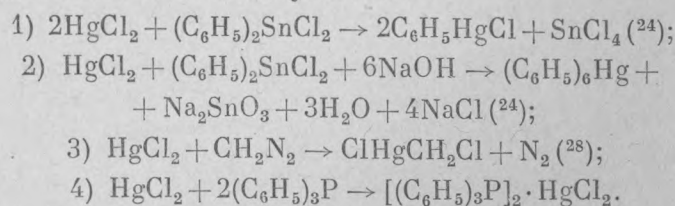
2. Взаимодействие с диазометаном с образованием хлористой хлор-метилртути по уравнению:



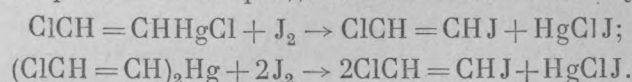
3. Реакция с трифенилфосфином:



Все эти реакции протекают так, как если бы реагировала свободная сулема. Для сравнения приводим уравнения взаимодействия сулемы с теми же реагентами и в тех же условиях:

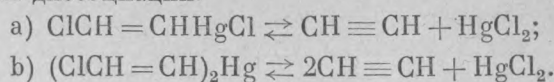


Сюда же относится взаимодействие с сероводородом, а также реакция с спиртовым раствором азотнокислого серебра. В первом случае постепенно выпадает сернистая ртуть, во втором—двойное соединение хлорида и ацетида серебра. Второй тип реакций характеризуется тем, что в них продукты присоединения ведут себя, как настоящие ртутьорганические соединения. Сюда относится взаимодействие с эфирным раствором йода, приводящее к образованию хлориодэтилена в соответствии с уравнениями:

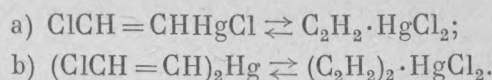


Такая двойственность химического поведения этих веществ может быть объяснена с одной из трех точек зрения:

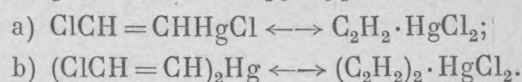
1. Частичной диссоциации:



2. Своеобразной, не имеющей прецедентов, таутомерии атомной и молекулярной форм:



3. Гибридной—резонансной—структуры этих веществ:



Нами измерен спектр комбинационного рассеяния* 6%-го раствора $(\text{CH} \equiv \text{CH})_2 \cdot \text{HgCl}_2$ в четыреххлористом углероде. Для спектра найдены частоты 1 164, 1 232, 1 287, 1 777, 3 038.

* Выражаем благодарность Г. С. Ландсбергу и С. А. Ухолину за помощь и советы в этой части работы.

Исследование Раман-спектров ряда продуктов этого класса соединений част, несомненно, многое для понимания их строения. В измеренном спектре обращают на себя внимание частоты $1\,287\text{ см}^{-1}$ и $3\,038\text{ см}^{-1}$, первая из них характерна для транс-производных этилена [Dadieu, Kohlrausch⁽³⁷⁾], вторая—гораздо ближе к частоте, характеризующей С—Н связь в замещенных этилена типа $\text{СНХ}=\text{СНХ}$ [например в цис-дихлорэтилене $3\,080\text{ см}^{-1}$ ⁽³⁴⁾, в трансдихлорэтилене $3\,077\text{ см}^{-1}$ ⁽³⁴⁾, хлористом виниле $3\,036\text{ см}^{-1}$ ⁽³⁴⁾], нежели к связи ацетиленов— $3\,341\text{ см}^{-1}$ ⁽³⁵⁾.

Отсутствие частот как двойной связи [в этилене $1\,621\text{ см}^{-1}$ ⁽³⁶⁾, в хлористом виниле $1\,608\text{ см}^{-1}$ ⁽³⁴⁾], так и тройной [в ацетилене $1\,961\text{ см}^{-1}$ ⁽³⁵⁾], которые должны быть налицо в случае строения $(\text{СН}=\text{СН})_2\text{Hg}$ или $(\text{СН}\equiv\text{СН})_2\cdot\text{HgCl}_2$, а также в случаях диссоциации в смысле схемы $(\text{СН}=\text{СН})_2\text{Hg} \rightleftharpoons 2\text{СН}\equiv\text{СН} + \text{HgCl}_2$ или таутомерии: $(\text{СН}=\text{СН})_2\text{Hg} \rightleftharpoons \rightleftharpoons (\text{СН}\equiv\text{СН})_2\cdot\text{HgCl}_2$, и наличие промежуточной частоты $1\,777\text{ см}^{-1}$ служит веским подтверждением гибридной структуры исследованного вещества. Эта точка зрения должна еще быть подтверждена в особенности определением теплоты образования, а также и измерением дипольного момента.

В какой мере этот вывод может быть распространен на продукты присоединения солей других металлов к олефинам и ацетиленам, покажет эксперимент. Однако заранее можно сказать, что двойственную природу «комплексов» олефинов, например с хлористым цинком, нельзя объяснить ни диссоциацией, ни таутомерией, так как в этом случае вещество через стадию металлоорганической структуры проявляло бы все характерные реакции цинкалкилов, в частности, легкую окисляемость. Гибридная форма, всегда энергетически более бедная, должна быть в согласии с фактами инертнее.

Лаборатория металлорганических соединений
Института органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
14 XI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Winstein, Lucas, Journ. Am. Soc., **60**, 836 (1938). ² Manchot, Brandt, Ann., **370**, 286 (1909). ³ Кондаков, ЖРФХО, **25**, 356 (1893). ⁴ Hoffmann, Sand, B., **33**, 1340, 2692 (1900). ⁵ Dafert, M., **40**, 313 (1919). ⁶ Lewis, Perkins, Ind. Eng. Chem., **15**, 290 (1923). ⁷ Zeise, Pogg. Ann., **21**, 497 (1831). ⁸ Birnbaum, Ann., **145**, 67 (1868). ⁹ Anderson, Journ. Chem. Soc., 971 (1934). ¹⁰ K. Charasch, Seyler, Mayo, Journ. Am. Soc., **60**, 882 (1938). ¹¹ Henderson, Ganglaff, Journ. Am. Soc., **38**, 1384 (1916). ¹² Некрасов и Некрасов, В., **61**, 1816 (1928). ¹³ Rosenheim, Levy, B., **37**, 3662 (1904). ¹⁴ Erdmann, Köthner, J. a. Ch., **18**, 48 (1898). ¹⁵ Manchot, Ann., **387**, 252 (1912). ¹⁶ Philips, ZS. f. anorg. Chem., **6**, 229 (1893). ¹⁷ Маковка, В., **41**, 824 (1908). ¹⁸ Кучеров, В., **17**, 13 (1884); ЖРФХО, **13**, 542 (1881). ¹⁹ Biltz, Mumm, B., **37**, 4417 (1904); В., **38**, 133 (1905). ²⁰ Vignelli, Ann. di chimica, **16** (1898). ²¹ Кондаков, ЖРФХО, **25**, 442 (1893). ²² Кондаков, ЖРФХО, **26**, 5 (1894). ²³ Фрейдлина, Несмеянов, ЖОХ, **7**, 43 (1937); В., **69**, 1631 (1936). ²⁴ Несмеянов, Фрейдлина, Кочешков, ЖОХ, **5**, 1172; В., **68**, 565 (1935). ²⁵ Несмеянов, Кочешков, ЖОХ, **4**, 1102 (1934); В., **67**, 317 (1934). ²⁶ Несмеянов, Фрейдлина, ЖОХ, **7**, 2748 (1937). ²⁷ Фрейдлина, Несмеянов, Токарева, ЖОХ, **7**, 262 (1937); В., **69**, 2019 (1936). ²⁸ Kharasch, Ashford, Journ. Am. Soc., **58**, 1733 (1936). ²⁹ Hellerman, Journ. Am. Soc., **54**, 2859 (1932). ³⁰ Chapman, Jenkins, Journ. Chem. Soc., **115**, 849 (1919). ³¹ Jenkins, Journ. Chem. Soc., **119**, 747 (1921). ³² Крапивин, С., I, 1355 (1910). ³³ Pacc, C., I, 213 (1930). ³⁴ Гельман, ДАН, XVI, 359 (1937). ³⁵ Pestemer, Monatshefte f. Chem., **57**, 469 (1931). ³⁶ Glockler, Renfrew, Journ. ch. Phys., **6**, 340 (1938). ³⁷ Glockler, Renfrew, C., II, 827 (1939). ³⁸ Dadieu, Kohlrausch, B., **63**, 4657 (1930).