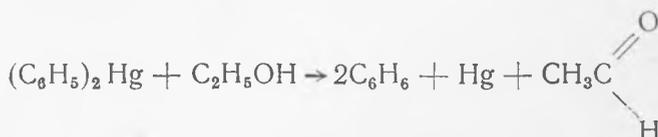


Г. А. РАЗУВАЕВ и Ю. А. ОЛЬДЕКОП

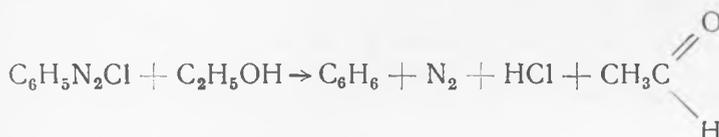
**ФОТОРЕАКЦИИ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 5 X 1948)

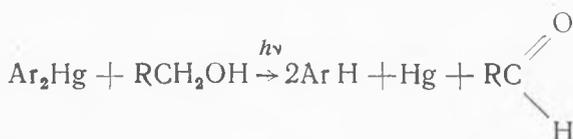
Фотореакции металлоорганических соединений в растворах, насколько нам известно, совсем не исследовались. В качестве объектов работы были выбраны некоторые ртутноорганические соединения: дифенилртуть, *o*-дитолилртуть, α -динафтилртуть и дибензилртуть. В ранее опубликованных работах⁽¹⁾ доказывалось образование фенил- и нафтил-радикалов при термических реакциях дифенил- и динафтилртути. Одной из таких реакций являлось взаимодействие дифенилртути со спиртами, протекающее по уравнению:



Аналогично реагируют со спиртами фенил-радикалы, образующиеся при распаде диазосоединений⁽²⁾:



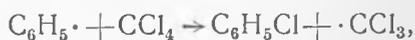
При фотореакции дифенил- и *o*-дитолилртути со спиртами количественно выделяется ртуть, образуется углеводород (бензол или толуол) и альдегид. α -динафтилртуть реагирует аналогично, но более медленно со спиртами, в которых она достаточно растворима. Протекающие здесь реакции можно представить следующим уравнением:



Дибензилртуть при фотореакции в метиловом спирте дает дибензил и ртуть, т. е. реагирует аналогично⁽³⁾ реакции со спиртами при нагревании или под давлением водорода. Различие между бензил-радикалом, с одной стороны, и фенил-, толил- и нафтил-радикалами, с другой, может быть объяснено тем, что бензил-радикал может

стабилизироваться, что создает возможность димеризации радикала (4). Из не содержащих галоидов растворителей были исследованы при фотореакции с дифенилртутью углеводороды (2,2,4-триметилпентан и толуол), этиловый эфир, этилцеллозольв, ацетон и этилформиат. Во всех случаях образуется бензол и выделяется металлическая ртуть. Реакции с различными растворителями резко отличались по скорости взаимодействия. В 2,2,4-триметилпентане только при очень длительном облучении выделилось небольшое количество ртути, в то время как в толуоле выделение ртути идет более энергично. Очень гладко протекала фотореакция дифенилртути с эфиром и этилцеллозольвом с образованием бензола и выделением ртути, в обоих случаях доказано образование альдегида. В ацетоне и этилформиате идет количественное выделение ртути и бензола. С *o*-дитолилртутью реакции, как правило, заканчивались быстрее, чем с дифенилртутью, давая при реакции с этилцеллозольвом и этилформиатом количественно толуол и ртуть. Кроме того, всегда получается ацетальдегид.

Следующая серия опытов была поставлена с хлорсодержащими растворителями. Как известно, дифенил- и дитолилртуть оказались весьма инертными веществами по отношению к нагреванию со многими галоидопроизводными. Уитмор и Турман (5) отмечают, что дифенил- и *n*-дитолилртуть не реагируют с большим числом разнообразных галоидных соединений даже при весьма длительном, многосуточном кипячении растворителя. Четыреххлористый углерод, например, даже был предложен как индифферентный растворитель. Реакция также не наступала при нагревании дифенилртути с хлороформом и бромформом в запаянных трубках до 130°С (6). Реагировал только иодоформ с образованием бензола, фенилмеркуридида и C₂J₄. Очевидно, в условиях вышеприведенных опытов еще не наступала диссоциация связи фенил — ртуть, так как фенил-радикалы легко реагируют с CCl₄ или CHCl₃. Например, при распаде диазосоединений C₆H₅N₂Cl (7), C₆H₅N₂OC(=O)CH₃ и C₆H₅N₂OH (8) фенил-радикал дает хлорбензол и радикал CCl₃, который далее димеризуется в гексахлорэтан. Можно отметить также, что и в других случаях фенил-радикал при реакции с CCl₄ дает хлорбензол, например при нагревании трифенилметаназобензола или перекиси бензоила с этим растворителем (9). Однако в том случае, когда растворитель имеет в своем составе водород, реакция происходит именно с ним, а не с хлором, например с хлороформом перекись бензоила дает бензол. Следовательно, фенил-радикал реагирует следующим образом;



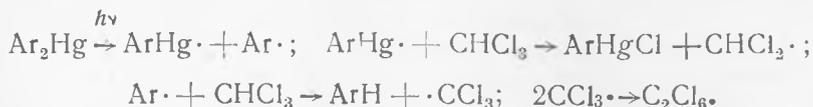
В обоих случаях за счет $\cdot CCl_3$ получается гексахлорэтан.

Таким образом, при фотолизе дифенилртути и других ртутноорганических соединений можно было ожидать подобных же реакций, если здесь будут образовываться фенил-радикалы. Действительно, при фотолизе дифенилртути в четыреххлористом углероде были обнаружены: фенилмеркурхлорид, хлорбензол и гексахлорэтан. Реакцию можно представить так:



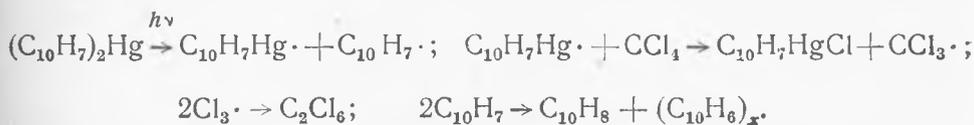
Хлороформ в этих же условиях дал бензол вместо хлорбензола, остальные продукты реакции те же. Как общее правило, фенил-ра-

дикал отрывает водород от хлорорганического растворителя, если он имеется в его составе, и только у не содержащих водорода растворителей отрывает галоид. Например, для хлороформа имеем:



Реакции в 1,2-дихлорэтано и симметричном тетрачлорэтано идут также с образованием фенилмеркурхлорида и бензола. Аналогично протекала фотореакция дифенилртути с бромоформом: получался фенилмеркурбромид и бензол. Как показал Хараши⁽¹⁰⁾, в присоединении хлороформа и бромоформа к двойным связям наблюдается различие в поведении этих веществ. Но в наших условиях этого не было: в обоих случаях образовывался бензол. Для установления того, как будут реагировать непредельные галоидные соединения, был взят трихлорэтилен. Оказалось, что при фотореакции дифенилртути в трихлорэтилене влияние нахождения галоида при двойной связи никак не сказывается на скорости реакции. Реакция протекала легко с образованием фенилмеркурхлорида и бензола. Интересно отметить, что третичный хлористый бутил, имеющий более подвижный атом хлора, оказался исключительно малоактивным. Даже при весьма продолжительном облучении выделилось небольшое количество фенилмеркурхлорида и металлической ртути. *o*-дитолилртуть реагировала аналогично фотореакциям дифенилртути с четыреххлористым углеродом, хлороформом и 1,2-дихлорэтаном.

Количество выделившейся при фотореакции металлической ртути было значительно больше. При проведении фотореакции α -динафтилртути в четыреххлористом углероде резко проявилось различие поведения нафтил-радикала от фенил-радикала. Вместо ожидаемого α -хлорнафталина получился нафталин и, кроме того, α -нафтилмеркурхлорид и гексахлорэтан. В остатке некристаллизующаяся аморфная масса. Возможно, реакция шла таким образом:



Таким образом, нафтил-радикал не реагирует с четыреххлористым углеродом, а так же как и при каталитическом распаде α -динафтилртути происходит перераспределение водорода между нафтил-радикалами.

Интересно отметить, что нафтил-радикал, получающийся при термическом распаде перекиси α -нафтоила в четыреххлористом углероде⁽¹¹⁾, реагирует с последним, давая α -хлорнафталин и гексахлорэтан. При фотореакции α -динафтилртути в хлороформе, тетрахлорэтане и 1,2-дихлорэтано идет количественное образование α -нафтилмеркурхлорида; при этом нафтил-радикал отрывает водород от растворителя и переходит в нафталин. Аналогично идет реакция с бромистым этилом: количественно выделяется α -нафтилмеркурбромид и образуется нафталин. Более глубоко идет реакция с иодистым метилом. В этом случае, кроме нафтилмеркурхлорида, образуется также иодная ртуть. С иодистым этилом в результате фотореакции была найдена только иодная ртуть. Отщепившийся в обоих опытах нафтил-радикал переходил в нафталин. Дибензилртуть в хлороформенном растворе при фотореакции дала дибензил и каломель.

Методика эксперимента. Опыты проводились в длинных 50-сантиметровых кварцевых пробирках диаметром 20 мм, в отдельных случаях в более узких. Источником света служила ртутная кварцевая лампа марки ПРК-2. Количество реагирующих веществ: от 0,3 до 3,0 г ртутноорганического соединения в 5,0—25 мл растворителя. Продолжительность облучения от 5 час. до 2 мес.

Выделившийся осадок (ArHgX или Hg) отделялся от раствора. Раствор подвергался перегонке, в случае высококипящего растворителя—перегонке с водяным паром. В дистиллате определялся ароматический углеводород: бензол—в виде *m*-динитробензола, толуол—2,4-динитротолуола или окислением до бензойной кислоты, нафталин—по температуре плавления и по пикрату. В остатке от перегонки с водяным паром определялся ArHgX , а также не вошедшая в реакцию диарилртуть.

Выводы. 1. Раствор дифенил- и *o*-дитолилртути в метиловом спирте распадается при облучении ультрафиолетовым светом на ртуть, углеводород (бензол или толуол) и формальдегид. Дибензилртуть в этих условиях дает dibenzil и ртуть.

2. Дифенил- и *o*-дитолилртуть в этилцеллозольве, этилформиате дали при фотореакции углеводород, ртуть и альдегид. Дифенилртуть в 2,2,4-триметилпентане, толуоле, изопропиловом спирте, этиловом эфире и ацетоне дала бензол и ртуть. Аналогично реагировала α -динафтилртуть в изоамиловом спирте, давая ртуть и нафталин.

3. Раствор дифенил- и *o*-дитолилртути в четыреххлористом углеводе при облучении дает арилмеркурхлорид, хлороуглеводород и гексахлорэтан.

4. Однотипно идет фотореакция между дифенил-, *o*-дитолил- и α -динафтилртутью с хлорорганическими растворителями, содержащими в своем составе водород; при этом всегда образуется арилмеркурхлорид и углеводород за счет отрыва водорода от растворителя.

5. Фотореакция α -динафтилртути с иодистым метилом дает α -нафтилмеркуриодид, иодную ртуть и нафталин; с иодистым этилом получена только иодная ртуть и нафталин.

Горьковский государственный
университет

Поступило
20 IX 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев и М. М. Котон, ЖОХ, 1, 864 (1931); 4, 647 (1934).
² С. Е. Waring and J. R. Abrams, J. Am. Chem. Soc., 63, 2757 (1941).
³ Г. А. Разуваев и М. М. Котон, ЖОХ, 3, 792 (1933). ⁴ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1948, стр. 120. ⁵ F. C. Whitmore and H. Thurman, J. Am. Chem. Soc., 51, 1491 (1929). ⁶ М. М. Котон, Т. М. Зорина и Э. Г. Осберг, ЖОХ, 17, 59 (1947). ⁷ D. H. Hey and W. A. Waters, Nature, 140, 934 (1937); W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1934, 113.
⁸ D. H. Hey, *ibid.*, 1934, 1797, 1966; H. Wieland, Lieb. Ann., 514, 145 (1934).
⁹ J. Böeseken et H. Gelissen, Rec. trav. chim., 43, 869 (1924). ¹⁰ M. S. Kharasch, E. Jensen and W. Urry, J. Am. Chem. Soc., 69, 1100 (1947). ¹¹ M. S. Kharasch and R. Donley, J. Org. Chem., 10, 406 (1945).