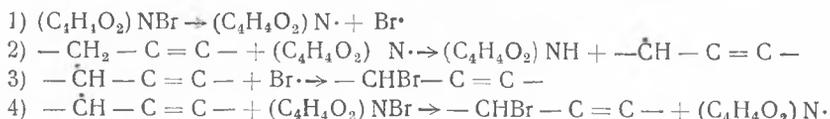


Г. А. РАЗУВАЕВ и Н. С. ВАСИЛЕЙСКАЯ  
**РЕАКЦИИ БРОМСУКЦИНИМИДА С НЕКОТОРЫМИ  
РТУТНООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

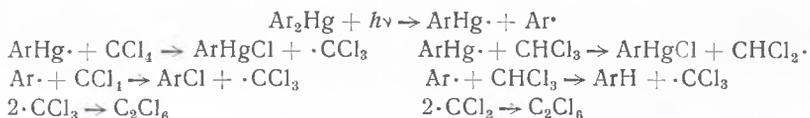
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 4 VI 1949)

За последнее время привлекает внимание реакция бромирования бромсукцинимидом. Оказалось, что при бромировании непредельных соединений бром вставал в „аллильное положение“ (1), как это имеет место при высокотемпературном галоидировании. Ряд авторов предполагает, что бромирование бромсукцинимидом непредельных соединений идет через стадию образования свободных радикалов (2) по следующей схеме:

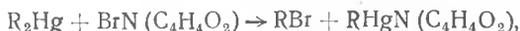


Предположение это обосновано тем, что для непредельных соединений известен ряд реакций, напоминающих приведенное выше бромирование бромсукцинимидом, которые протекают по заведомо радикальному механизму. Сюда можно отнести реакции галоидирования при высоких температурах и аутоокисления, которые также идут в „аллильное положение“ (3).

Для выяснения механизма действия бромсукцинимида нам казалось интересным исследование реакций бромсукцинимида с металлоорганическими соединениями, так как реакции последних часто протекают по радикальному механизму (4) (например, металлоорганические соединения ртути). Так, при фотолизе диарилртути в хлороформе и четыреххлористом углеводе реакция проходит следующим образом (5):



Нами исследовались реакции бромсукцинимида с симметричными и несимметричными ртутноорганическими соединениями. Реакции с симметричными соединениями проводились в растворах бензола, хлороформа и четыреххлористого углевода и прошли по схеме:



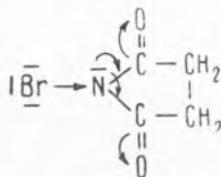
где  $R = C_6H_5, C_6H_5CH_2, n-(CH_3)_2NC_6H_4, C_2H_5, n-CH_3OC_6H_4$ .

Реагирующие вещества брались в эквимолекулярных количествах. В случае избытка бромсукцинимида отрыва второго радикала не наблюдалось. Бром во всех случаях присоединялся к углеводородному радикалу.

Реакции R<sub>2</sub>Hg с бромсукцинимидом

Взято					Получено		
R <sub>2</sub> Hg		BrN (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	растворитель		RHgN (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )		RBr
R	колич. в г	колич. в г	формула	колич. в мл	колич. в г	выход в %	формула
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> . . . . .	1,5	0,7	CHCl <sub>3</sub>	15	1,35	90	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br
P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1,5	0,6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	15	1,10	77	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	1,2	0,8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	15	1,18	77	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	2,0	1,0	CHCl <sub>3</sub>	15	1,80	86	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br

Так как в случае реакции с бромсукцинимидом галоид не присоединялся к ртути, как это имело место в вышеуказанных фото-реакциях, и реакция проводилась в растворителях, не способствующих диссоциации на ионы, то вероятно предположить скрыто-ионный механизм реакции. В самом деле, в бромсукцинимиде, благодаря мезомерному и индуктивному эффектам, возможна сильная оттяжка электронного дублета от брома к азоту.

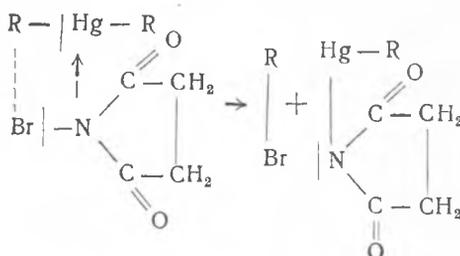


Таким образом, азот брома приобретает положительный заряд. Вполне вероятно, что реакция протекает через образование нестой-

Реакции RHgR<sub>1</sub> с

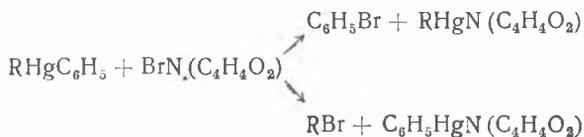
Взято				
RHgC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	колич. в г	BrNC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> в г	растворитель	
			формула	колич. в мл
<i>n</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> HgC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	1,3	0,6	CHCl <sub>3</sub>	15
<i>n</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> HgC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	1,1	0,6	CCl <sub>4</sub>	15
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> HgC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	1,67	0,92	CCl <sub>4</sub>	15
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> HgC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	1,6	0,75	CHCl <sub>3</sub>	15
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> HgC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	2,4	1,5	CHCl <sub>3</sub>	15

кого комплекса за счет свободной пары электронов у азота и способности ртути к комплексообразованию.



Благодаря образованию новой связи между ртутью и азотом электронный дублет оттягивается от ртути к радикалу. Положительно заряженный бром и отрицательно заряженный радикал образуют новую связь, в то время как связи ртуть — радикал и бром — азот разрываются.

Реакцию бромсукцинимида с несимметричными ртутьорганическими соединениями оказалось возможным использовать для построения ряда электроотрицательности радикалов. Реакции прошли по схеме:



где R = *n*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, *n*-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

Исходя из приведенной схемы, радикал более электроотрицательный должен соединяться с бромом. Сравнение радикалов по электроотрицательности проводилось с фенилом как с наиболее изученным радикалом.

Синтез несимметричных ртутьорганических соединений проводился по методу, предложенному Л. Макаровой и А. Несмеяновым (6).

В результате реакций исследуемые радикалы были разбиты на две группы: радикалы, которые отрываются от ртути, давая бромопроизводные, и радикалы, которые удерживаются ртутью.

Разделение этих радикалов по приведенным выше группам вполне согласуется с рядами электроотрицательности радикалов, полученными другими авторами (7), что еще раз подтверждает скрыто-ионный характер реакции.

В результате реакций бромсукцинимида с симметричными и несимметричными ртутьорганическими соединениями были получены новые соединения, которые сведены в табл. 4.

Таблица 2

бромсукцинимидом

Получено			
RHgNC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	колич. в г	%	бромопроизводное
NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> HgNC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	1,10	80	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgNC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	0,78	75	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> HgNC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	1,22	69	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgNC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	1,10	73	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Br
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> HgNC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	2,10	82	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br

Полученные ртутные производные хорошо растворимы в воде и в органических растворителях, что может представлять интерес для применения в практике.

Таблица 3

Радикалы, отщепляющиеся от соединений RHgC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Радикалы, не отщепляющиеся от ртути в соединениях RHgC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R= <i>n</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — <i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> —	R= <i>n</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — <i>n</i> -Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> —

Таблица 4

Наименование	Т. пл. в °С
$n\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{HgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2$ . . . . .	243
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2$ . . . . .	162
$n\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{HgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2$ . . . . .	227
$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2$ * . . . . .	120—125
$n\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{HgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2$ . . . . .	225
$n\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{HgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2$ . . . . .	222
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2$ * . . . . .	197

\* Этил- и фенилпроизводные были получены Г. Разуваевым и Н. Вязанкиным действием сукцинимиды на  $\text{R}_2\text{Hg}$ .

Горьковский государственный университет

Поступило  
3 VI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Lecoq, Ann. d. Chem., 3, (12), 62 (1948). <sup>2</sup> C. Djerassi, Chem. Rev., 43, 271 (1948). <sup>3</sup> G. Berthier and B. Pullman, Bull. Soc. chim., 85 (1949). <sup>4</sup> У. Уотерс, Химия свободных радикалов, 1948, гл. VIII, стр. 187. <sup>5</sup> Г. Разуваев и Ю. Ольдекоп, ДАН, 64, 77 (1949). <sup>6</sup> А. Несмеянов и Л. Макарова, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, 3, 1945, 94. <sup>7</sup> А. Несмеянов и К. Кочешков, Уч. зап. МГУ, 3, 283 (1934).