

И. В. СМЕРНОВ-ЗАМКОВ и Е. А. ШИЛОВ

К ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИС-ХЛОРВИНИЛМЕРКУРХЛОРИДА ИЗ СУЛЕМЫ И АЦЕТИЛЕНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 24 V 1950)

Р. Х. Фрейдлина и О. В. Ногина показали, что при пропускании ацетилена над сулемой, нанесенной на стеклянную вату, образуется при 100° цис-изомер хлорвинилмеркурхлорида с небольшой примесью транс-аддукта (1).

По мнению А. Н. Несмеянова, Р. Х. Фрейдлиной и А. Е. Борисова, реакция протекает в газовой фазе (2). Механизм этого замечательного превращения не обсуждался в печати ни авторами реакции, ни А. Н. Несмеяновым в его работах по химии „квазикомплексных соединений“.

Изменив несколько методику опыта, мы обнаружили, что реакция образования цис-хлорвинилмеркурхлорида идет не как газовая, а как гетерогенная и притом автокаталитическая реакция.

Мы вели опыты в колбах объемом 100—500 мл, снабженных при-шлифованной пробкой и трехходовым краном для соединения с вакуумом и ввода ацетилена. В колбу загружалась стеклянная вата, на которую наносилась при встряхивании мелкоистертая сулема в количестве от 5 до 20 г. Колба помещалась в паровой бане, эвакуировалась и соединялась через кран с ацетиленовым газгольдером.

В качестве газгольдера служила колба объемом 2 л, соединенная с ртутным манометром, в которую нагнетался из баллона через поглотительные склянки сухой и чистый ацетилен. По падению давления в газгольдере можно было судить о течении реакции.

Если вести опыт при 100°, то стеклянная вата заметно чернеет приблизительно через 15 мин. после впуска ацетилена. Однако давление газа очень мало изменяется в течение почти целого часа. Вслед за этим индукционным периодом начинается довольно быстрое поглощение ацетилена. Реакция, постепенно замедляясь, продолжается в течение 4—5 часов и прекращается, не дойдя до своего теоретического предела.

Если заранее добавить к сулеме небольшое количество цис-хлорвинилмеркурхлорида, то период индукции очень сильно сокращается. Это показано на рис. 1, который передает течение реакции в двух параллельных опытах с добавкой и без добавки цис-изомера.

Транс-хлорвинилмеркурхлорид не имеет каталитического действия и даже, повидимому, несколько замедляет реакцию. Это отношение можно было бы связать с тем обстоятельством, что при 100° транс-хлорвинилмеркурхлорид остается еще твердым в отличие от более легкоплавкого цис-изомера. Однако это предположение не

подтвердилось в параллельных опытах, поставленных с добавками и без добавок при температуре плавления транс-изомера (124°).

На рис. 2 можно видеть, что период индукции в опыте без добавок при повышенной температуре сильно сокращается (кривая I), однако каталитическое действие цис-изомера заметно и в этом случае (кривая II). Наоборот, присутствие транс-хлорвинилртутихлорида (кривая III), несмотря на его жидкое состояние, снова приводит к заметному замедлению реакции.

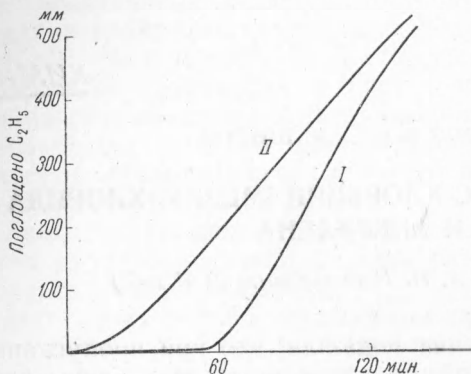


Рис. 1. Поглощение ацетилена сулемой при 100° . I — без добавок, II — с добавкой 5% цис-хлорвинилртутихлорида

Мы полагаем, что автокаталитическая реакция образования цис-хлорвинилртутихлорида может быть истолкована следующим образом.

Существенным условием цис-направления реакции соединения сулемы и ацетилена является отсутствие хлор-иона. При участии соляной кислоты или ее солей реакция развивается по ионному тримолекулярному механизму ⁽³⁾ и приводит тогда к транс-изомеру ⁽⁴⁾.

Если хлор-ион и другие ионизированные молекулы отсутствуют, появляется возможность для течения реакции по механизму кольчатого комплекса, который мы постулировали раньше на примере реакции бромистого водорода с ацетилендикарбоновым эфиром ⁽³⁾.

Однако молекула сулемы оказывается, по видимому, слишком слабым агентом для реакции с образовавшимся π -комплексом $C_2H_2 \rightarrow HgCl_2$. Поэтому реакция при 100° идет сначала медленно. С образованием цис-хлорвинилртутихлорида открывается новый, более легкий путь реакции через переходный комплекс, построенный при участии цис-аддукта.

Мы полагаем, что структура этого переходного комплекса соответствует формуле I в схеме (см. стр. 725).

Этот кольчатый комплекс по существу аналогичен переходному комплексу цис-присоединения бромистого водорода к ацетилендикарбоновому эфиру ⁽³⁾.

Аналогичную схему можно было бы построить и для транс-изомера, который, как указано, не проявляет каталитического действия.

Упомянутое черное отложение на стеклянной вате представляет собой по всем признакам сажу. Ее образование не связано с основной реакцией. Это видно уже из того, что почернение обнаруживается гораздо раньше, чем кончается индукционный период. Кроме того, мы нашли, что при повторении опыта на почерневшей вате, из которой цис-хлорвинилртутихлорид извлечен четыреххлористым углеродом, наблюдается некоторое удлинение, а не сокращение периода индукции.

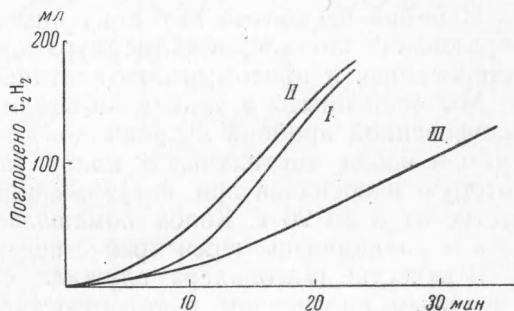
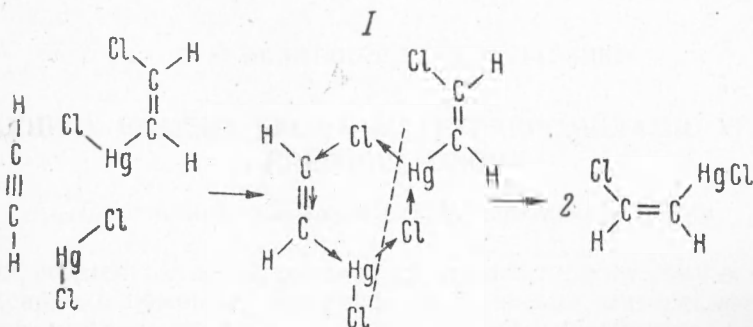


Рис. 2. Поглощение ацетилена сулемой при 124° . I — без добавок, II — с добавкой 5% цис-хлорвинилртутихлорида, III — с добавкой 5% транс-хлорвинилртутихлорида

Нужно учесть, однако, что реакция присоединения ацетилену к сулеме ограничена очень узким температурным интервалом. Вполне можно допустить, что трансхлорвинилртутихлорид, менее поляризуемый в своей HgCl-группе, недостаточно активен при температуре 100—124°. Может быть, он оказался бы катализатором, например, при температуре 150°. Однако ввиду наступающих разложений нет возможности вести реакцию в этих условиях.



Предлагаемый механизм образования цис-хлорвинилртутихлорида устанавливает аналогию этой реакции с образованием органических аммониевых солей в газовой фазе⁽⁵⁾ или в неводных растворах⁽⁶⁾, где тоже открыты автокаталитические влияния продуктов реакции.

Содержимое реакционной колбы экстрагировалось после реакции кипящим четыреххлористым углеродом. При охлаждении выпадали сначала в очень небольшом количестве тонкие иглы транс-хлорвинилртутихлорида⁽¹⁾, потом выделялись мелкие кристаллы цис-хлорвинилртутихлорида.

Выход сырого продукта с т. пл. 72—74° составлял около 50% теории, считая по сулеме. После двукратной перекристаллизации из спирта и промывания петролейным эфиром температура плавления поднималась до 78,5°, что отвечает температуре плавления чистого соединения^(1,7). Для аналитического контроля навеска вещества разлагалась концентрированным раствором хлористого калия при нагревании. Объем ацетилену, замеренный в газовой бюретке, соответствовал почти точно 100% теории.

Институт органической химии
Академии наук УССР

Поступило
17 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Х. Фрейдлина и О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН, 105 (1947).
² А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 240 (1945); А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. Е. Борисов, Юбил. сборн., посвящен. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической революции, 1, 659 (1947).
³ И. В. Смирнов-Замков и Е. А. Шилов, ДАН, 67, 671 (1949).
⁴ С. Л. Варшавский, ДАН, 29, 315 (1940); Р. Х. Фрейдлина и А. Н. Несмеянов, ДАН, 26, 61 (1940); Изв. АН СССР, ОХН, 151 (1945).
⁵ А. Гладышев и Я. К. Сыркин, ЖФХ, 11, 425 (1938).
⁶ И. В. Потапов и В. А. Гольцшмидт, ЖФХ, 15, 1094 (1941).
⁷ А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, 146 (1945); А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и А. Н. Абрамова, там же, 290 (1947); А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и В. Д. Вальчевская, там же, 581 (1949).