

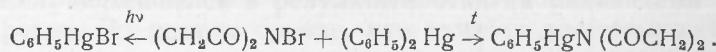
ХИМИЯ

Г. А. РАЗУВАЕВ и Н. С. ВАСИЛЕЙСКАЯ

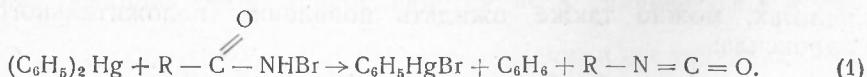
РЕАКЦИИ ДИФЕНИЛРТУТИ И ДИЭТИЛРТУТИ С БРОМАМИДАМИ
ГИПОБРОМИТАМИ КИСЛОТ И С ПЕРБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 VI 1950)

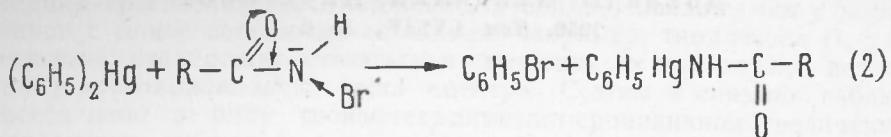
Металлоорганические соединения довольно часто применяются для исследования механизма химических реакций. Особенно удобным оказались для этой цели органические производные ртути, так как в результате реакции образуются легко выделяемые и идентифицируемые вещества. За последнее время очень большое внимание привлекают реакции с N-бромсукцинидом. Этот реагент может вступать в реакцию за счет „положительного“ брома или в результате диссоциации на радикалы. Последняя реакция объясняет влияние перекисей или ультрафиолетового света на многие процессы бромирования с помощью бромсукцинида. В нашем сообщении ⁽¹⁾ мы описали исследование термической реакции бромсукцинида в растворе четыреххлористого углерода с симметрическими и несимметрическими ртутьноорганическими соединениями. Реакция протекала по ионному механизму, и катионоидный бром присоединялся не к атому ртути, а к радикалу. В случае несимметрических производных ртути бром отрывал более электроотрицательный радикал. Если бы реакция протекала с гомолизом связи азот — бром, то на основании многочисленных примеров фото-реакций ртутьноорганических соединений ⁽²⁾ надо было бы ожидать присоединения атома брома к ртути. Такое обращение реакции действительно имеет место, если вместо нагревания раствора компонентов его подвергнуть ультрафиолетовому облучению. Дифенилртуть и диэтилртуть в этих условиях образуют бромиды фенил- или этилртути с бромсукцинидом, а не сукцинидные производные фенил- или этилртути, как это имело место при нагревании:



Течение реакций ртутьноорганических соединений с бромсукцинидом резко отличается от исследованных ранее ⁽³⁾ реакций дифенилртути с бромамидаами кислот уксусной, бензойной и нитробензойной. Дифенилртуть при нагревании растворов компонентов действовала как щелочь, отнимая элементы бромистого водорода:

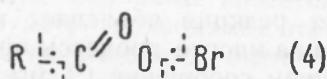
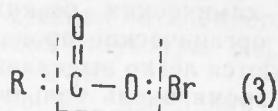


На основании исследованной нами ранее реакции нам казалось, что возможен также и другой процесс за счет оттяжки электронной пары от атома брома.



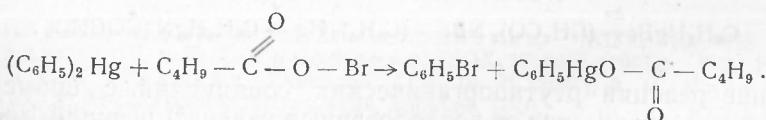
При проведении реакции дифенилртути с бромбензамидом идет, главным образом, реакция (1), но все-таки удалось доказать в продуктах реакции наличие бромбензола и фенилмеркурбензамида. Следовательно, небольшая часть бромбензамида реагировала по реакции (2).

В качестве следующего примера соединения с "положительным" галоидом нами были выбраны гипобромиты кислот. Механизм их распада за последнее время привлекает к себе значительное внимание. Наличие инверсии при распаде оптически деятельных производных⁽⁴⁾ говорит об ионном механизме выделения молекулы углекислого газа (3). Однако такое явление наблюдается не всегда. Некоторые авторы отмечают⁽⁵⁾ потерю оптической деятельности, что можно объяснить промежуточным образованием радикалов (4):



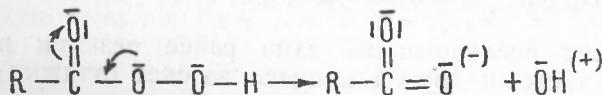
Раствор гипобромита получался нами обычным методом: действием брома на суспензию серебряной соли кислоты в четыреххлористом углероде. Были взяты соли изомасляной и бензойной кислот. К раствору гипобромита добавлялась дифенилртуть или диэтилртуть.

Реакция проходила неполно, большая часть гипобромита распадалась, не вступая в реакцию с ртутьоорганическим соединением. Из раствора выпадали незначительные количества фенилмеркурбромида или этилмеркурбромида. Вероятно, их образование можно объяснить наличием в растворе небольших количеств свободного брома. В четыреххлористом углероде после реакции был найден бромбензол или бромистый этил, а также бензоат или бутират фенил- или этилртути. Таким образом, в данном случае атом галоида, как и при реакции с бромсукцинимидом, соединялся не с ртутью, а с радикалом:



Следовательно, проведенная нами реакция подтверждает схему распада с образованием положительного брома (3).

При замене в гипобромите атома брома на гидроксил, т. е. в перокислотах, можно также ожидать появления положительного иона гидроксила:



Последние работы Ройта и Уотерса (6) действительно подтверждают такое предположение. Они наблюдали при проведении реакции пербензойной кислоты с ароматическими углеводородами с конденсированными ядрами вхождение гидроксила в ароматические ядра как электрофильного агента. Однако некоторые реакции пербензойной кислоты можно объяснить и схемой с образованием свободных радикалов.

Мы исследовали реакцию пербензойной кислоты с дифенилртутью в растворе хлороформа при нагревании. При этом наблюдалось выделение газов, состоящих из углекислого газа и кислорода, что уже ранее отмечалось в литературе (7). Из раствора выпали кристаллы фенилмеркурхлорида. В хлороформенном растворе найден бензол (выделен в виде *m*-динитробензола), фенилмеркурбензоат. Из щелочного раствора, который был получен при промывании хлороформенного раствора щелочью, при подкислении были выделены бензойная и фталевая кислоты. Таким образом, по продуктам реакции видно, что растворитель хлороформ сам принял участие в реакции.

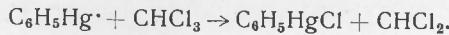
Исследованная нами реакция очень близка к описанной ранее реакции между дифенилртутью и перекисью бензоила в растворе четыреххлористого углерода (8). В последнем случае были получены аналогичные продукты: фенилмеркурхлорид, бензойная и фталевые кислоты, хлорбензол и гексахлорэтан. Так как дифенилртуть не реагирует с четыреххлористым углеродом и хлороформом, то, очевидно, с растворителем взаимодействуют образующиеся в начальной фазе реакции свободные радикалы. В опытах с пербензойной кислотой нам кажется вероятным вначале образование фенилмеркурпербензоата. Таким образом вообще реагируют кислоты с дифенилртутью:



Полученное соединение распадается на радикалы



которые далее реагируют с хлороформом. Полученные нами данные не позволяют дать полную картину процесса. Можно только предположить отдельные стадии. Так, образование фенилмеркурхлорида несомненно проходит в результате взаимодействия радикала $C_6H_5Hg^{\cdot}$ с хлороформом:



Происхождение фталевой кислоты надо объяснить гидролизом ω -трихлортолуиловой кислоты, которая получилась в результате вхождения радикала CCl_3^{\cdot} в ядро бензойной или пербензойной кислоты. Радикал CCl_3^{\cdot} образовался в результате отнятия радикалами водорода от хлороформа. Во всяком случае, нам кажется достаточно убедительным предположение о течении реакции по радикальному механизму.

Выводы

1. Бромсукцинимид реагирует с ртутьоорганическими соединениями при нагревании по ионному механизму: катионоидный бром соединяется с радикалом. При облучении ультрафиолетовым светом происходит обращение реакции: бром присоединяется не к радикалу, а к атому ртути.

2. Бромамиды реагируют с ртутьоорганическими соединениями как щелочи с отрывом HBr , но с бромамидом бензойной кислоты отмечена побочная реакция, характерная для положительного атома брома: при расщеплении связи радикал — ртуть бром присоединяется к радикалу.

3. Гипобромиты изомасляной и бензойной кислот вступают в реакцию с ртутьноорганическими соединениями как вещества, имеющие положительный атом галоида. При расщеплении связи радикал — ртуть атом брома связывается с радикалом.

4. При взаимодействии дифенилртути с пербензойной кислотой в растворе хлороформа идет сложный процесс, протекающий с образованием свободных радикалов, реагирующих с растворителем. В результате реакции получены фенилмеркурхлорид, фенилмеркурбензоат, бензол, бензойная и фталевая кислоты.

Горьковский государственный университет

Поступило
30 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев и Н. С. Васильская, ДАН, **67**, 851 (1949). ² Г. А. Разуваев и Ю. А. Ольдекоп, ДАН, **64**, 77 (1949). ³ M. S. Kharasch, Journ. Am. Chem. Soc., **43**, 1888 (1921). ⁴ L. L. Arcus, A. Campbell and J. Kenyon, Journ. Chem. Soc., **1949**, 1510. ⁵ F. Bell and B. Smith, ibid., **1949**, 2372. ⁶ M. Roitt and W. A. Waters, ibid., **1949**, 3060. ⁷ D. Sworn, Chem. Rev., **5**, 1 (1949). ⁸ Г. А. Разуваев, Уч. зап. Горьк. гос. ун-та, **15**, 81 (1949).