

О. А. РЕУТОВ и М. А. БЕСПРОЗВАННЫЙ

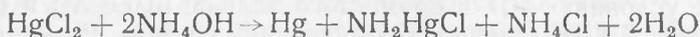
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГАЛОГЕНИДАМИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 17 VIII 1951)

Известно, что металлическая ртуть способна реагировать с простейшими иодпроизводными жирных углеводов, причем образуются ртутноорганические соединения. Эта реакция описана для иодистого метила (1), иодистого этила (2, 3), иодистого аллила (4), иодистого пропаргила (5),  $\omega$ -иодфенилацетилен (6), иодистого метилена, иодоформа (7) и иодистого бензила (8). Ароматические иодпроизводные, а также все органические хлориды и бромиды (за исключением особого случая бромбензилцианида (9)), по литературным данным, не реагируют с металлической ртутью.

В настоящей работе нами показано, что металлическая ртуть в определенных условиях может реагировать с ароматическими иодидами, а также с некоторыми бром- и хлорпроизводными алифатических соединений, давая в ряде случаев ртутноорганические соединения.

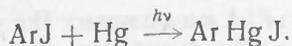
Так как величина поверхности соприкосновения ртути с галоидопроизводными, несомненно, оказывает существенное влияние на скорость изучаемых реакций, мы применяли металл в мелкоизмельченном состоянии. «Порошкообразная ртуть», предложенная Майнардом (8), оказалось мало пригодной для наших целей. Она образуется в результате реакции



в виде порошка, содержащего ртуть и  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ . В случае реакции с галогенидами, содержащими достаточно подвижный галоид, с ними взаимодействует не ртуть, а носитель — хлормеркурамин. Более удовлетворительные результаты получены нами при применении мелкоизмельченной ртути, нанесенной на сульфат бария. Однако наилучший результат дает перемешивание смеси обычной жидкой ртути и галоидопроизводного, помещенной в широкую пробирку, с помощью быстрой мешалки, изготовленной из ерша для мытья посуды. Такая импровизированная мешалка хорошо эмульгирует ртуть в галоидопроизводном и, в случае проведения реакции при облучении, непрерывно удаляет со стенок пробирки пленку твердых продуктов реакции, которая обычно препятствует облучению реакционной смеси.

Нами исследованы реакции металлической ртути со следующими соединениями: 1) ароматическими иодпроизводными, 2) галоидными аллилами, 3) полигалоидметанами и 4)  $\alpha$ -галоидэфирами жирных и жирноароматических кислот.

Взаимодействие ароматических иодидов с ртутью протекает медленно, при многочасовом облучении реакционной смеси ультрафиолетовым светом, по схеме



10,2 г иодбензола (0,05 *M*) и 50 г ртути (0,25 *M*), помещенные в кварцевую пробирку, облучались в течение 40 час. лампой ПРК-4, расположенной на расстоянии 20 см от реакционного сосуда. Смесь энергично перемешивалась в течение всего времени с помощью мешалки, изготовленной из ерша. Обработка продуктов реакции дала 1,6 г (8% теории, считая на иодбензол) фенилмеркуриодида. Т. пл. 266° (литературные данные (10): т. пл. 266°). Смешанная проба с заводным фенилмеркуриодидом депрессии не дает.

При проведении реакции в аналогичных условиях с  $\alpha$ -иоднафталином образуется  $\alpha$ -нафтилмеркуриодид с выходом 6—8% от теории. Т. пл. 184,5° (литературные данные (10): т. пл. 185°).

Сходные результаты получаются, если применять ртуть, нанесенную на серноокислый барий или на хлормеркурамин; в этих случаях реакционная смесь облучалась при встряхивании.

Бромистый аллил очень медленно реагирует с ртутью без облучения. Так, при встряхивании смеси 5,2 г бромистого аллила (0,043 *M*) с 25 г ртути (0,124 *M*) в течение 25 суток образуется 4,5 г аллилмеркурбромид (32% теории). После кристаллизации из водного этанола т. пл. 116—118°. При медленном нагревании вещество превращается в неплавкий полимер. Анализ на ртуть дает несколько завышенные результаты, так как при нагревании с соляной кислотой вещество частично обугливается.

Найдено %: С 11,08, 11,26; Н 1,70, 1,78  
 [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>HgBr. Вычислено %: С 11,18; Н 1,55

Ультрафиолетовый свет значительно ускоряет реакцию бромистого аллила с ртутью, однако продолжительное облучение ведет к образованию полимерных меркурированных продуктов.

Облучение светом с большей длиной волны исключает образование полимеров, но реакция идет медленно. Оптимальные условия реакции заключаются в облучении смеси ультрафиолетовым светом и применении мешалки, изготовленной из ерша.

В этих условиях 11,7 г бромистого аллила (0,093 *M*) и 60 г ртути (0,3 *M*) дают 9,3 аллилмеркурбромид (30% теории). Реакция заканчивается в 19 час.

При взаимодействии хлористого аллила с ртутью в аналогичных условиях образуется только каломель и полимерные продукты.

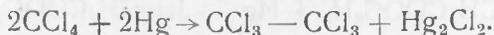
Если для реакции с бромистым аллилом применять ртуть, нанесенную на хлормеркурамин, то галоидопроизводное реагирует с последним, а не с ртутью; главный продукт реакции в этом случае — комплекс триаллиламина с галоидной ртутью (CH<sub>2</sub>=CH—CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N·HgX<sub>2</sub>. Бромистый бензил в этих условиях дает (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N·HgX<sub>2</sub>.

Реакция ртути с полигалоидметанами изучена нами на примере бромформа, четыреххлористого углерода и хлороформа.

Бромформ медленно реагирует с ртутью при нагревании даже без облучения. Реакция значительно ускоряется в присутствии перекиси бензоила или при облучении ультрафиолетовым светом. Во всех случаях ртуть превращается в смесь бромной и бромистой ртути. При применении ртути на хлормеркурамине в качестве главного продукта образуется бромная ртуть, при применении ртути на сульфате бария — бромистая ртуть. В последнем случае образуется также в небольшом количестве пентабромэтан, повидимому, в результате каких-то вторичных процессов.

Четыреххлористый углерод при температуре кипения практически не взаимодействует с ртутью. Реакция идет медленно при облучении ультрафиолетовым светом при комнатной температуре, быстрее — при температуре кипения четыреххлористого углерода в присутствии перекиси бензоила (60 час.) или при нагревании до 120—130° четыреххлористого углерода с ртутью на сульфате бария в запаянной ампуле (40 час.).

Реакция идет по схеме



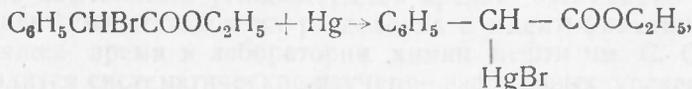
Гексахлорэтан образуется с выходом 15%. Т. пл. 185—186° в запаянном капилляре (литературные данные (11): т. пл. 186,8—187,4°).

Хлороформ, как и четыреххлористый углерод, очень медленно реагирует с ртутью при облучении без нагревания, образуя каломель. Реакция не исследовалась при повышенной температуре.

Нами изучено взаимодействие ртути с некоторыми  $\alpha$ -галогидоэфирами карбоновых кислот.

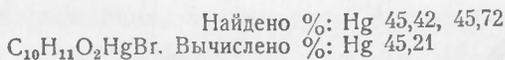
Этиловый эфир  $\alpha$ -бромпропионовой кислоты не реагирует с ртутью при облучении. Броммалоновый эфир взаимодействует с ртутью при облучении, однако при этом образуются полимерные меркурированные продукты. Бромацетоуксусный эфир взаимодействует с ртутью уже при встряхивании без облучения, однако и в этом случае образуются неплавкие ртутноорганические полимеры.

Бромфенилуксусный эфир легко реагирует с ртутью при комнатной температуре без облучения по уравнению

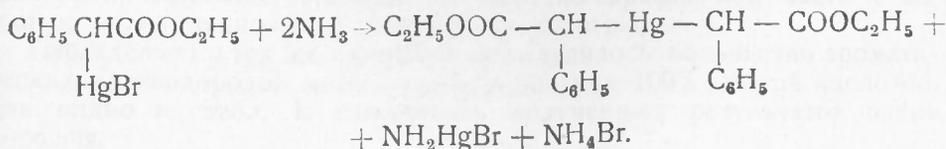


давая  $\alpha$ -меркурированный этиловый эфир фенилуксусной кислоты.

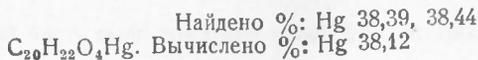
150 г бромфенилуксусного эфира (0,617 M) и 480 г ртути (2,38 M) встряхивают в склянке с притертой пробкой в течение получаса. После затвердевания смесь оставляют стоять 2—3 часа. Ртутноорганическое соединение извлекают кипящим хлороформом. После испарения хлороформа кристаллы промывают небольшим количеством четыреххлористого углерода для удаления непрореагировавшего бромфенилуксусного эфира и кристаллизуют из этилового спирта. Выход 200 г (73% теории). Т. пл. 125—126°.



Полученное вещество было симметризовано с выходом в 80% действием сухого аммиака в хлороформенном растворе:

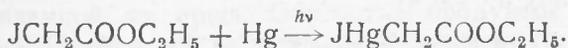


После кристаллизации из метилового спирта симметричный меркурированный эфир плавится при температуре 105,5—106,5°.



Синтезировав вышеуказанные два представителя нового класса ртутноорганических соединений —  $\alpha$ -меркурированных эфиров, мы попытались получить простейший  $\alpha$ -меркурированный эфир. Это удалось осуществить, облучая ультрафиолетовым светом смесь иодуксусного эфира и металлической ртути при перемешивании мешалкой, изготовленной из эрша.

Реакция идет по схеме:



$\alpha$ -иодмеркурэтилацетат кристаллизуется из метилового спирта. Т. пл. 56—57°.

Найдено %: С 11,50, 11,33; Н 1,78, 1,77  
Вычислено %: С 11,57; Н 1,72

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
5 VI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Frankland, Lieb. Ann., 85, 365 (1853). <sup>2</sup> A. Strecker, *ibid.*, 92, 75 (1854). <sup>3</sup> G. Buckton, *ibid.*, 108, 103 (1858). <sup>4</sup> Н. Н. Зинин, *ibid.*, 96, 363 (1855). <sup>5</sup> L. Henry, Ber., 17, 1132 (1884). <sup>6</sup> J. Nef, Lieb. Ann., 308, 299 (1899). <sup>7</sup> J. Sakurai, Journ. Chem. Soc., 37, 658 (1880); 39, 485 (1881); 41, 360 (1882). <sup>8</sup> J. Maunard, Journ. Am. Chem. Soc., 54, 2108 (1932). <sup>9</sup> А. Е. Кретов и В. А. Абрамов, ЖОХ, 7, 1572 (1937). <sup>10</sup> W. Steinkopf, Lieb. Ann., 413, 329 (1917). <sup>11</sup> W. Städel, Ber., 11, 1738 (1878).