

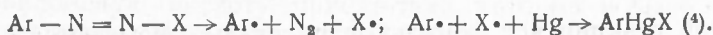
Г. А. РАЗУВАЕВ и Т. Г. БРИЛКИНА

**СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ  $M[V(C_6H_5)_4]$**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 16 V 1952)

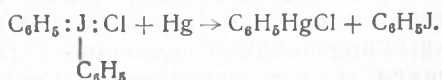
При исследовании химических реакций, идущих с образованием свободных радикалов, как известно, широко используется фиксация радикалов на элементы. Фиксацией на элементы доказаны радикалы во многих реакциях термического распада (также при фотодиссоциации) в газах и в жидкой фазе разнообразных органических соединений. В частности, для фенол-радикала наблюдались его переходы с металлоорганических соединений на металлы (Hg, Sn) и неметаллы (S, Se, Te). Фенол-радикал был зафиксирован в виде  $C_6H_5HgCl$  при исследовании реакций нитрозоацилариламинов <sup>(1)</sup>, трифенилметаназобензола <sup>(2)</sup>, перекиси бензоила <sup>(3)</sup> и др.

Методом фиксации радикалов на элементы рядом исследователей доказана возможность радикального течения реакции для соединений, реагирующих ионно. Так например, диазосоединения, реагирующие в водных растворах по ионному механизму, в неводных средах, препятствующих ионизации, могут реагировать по радикальному механизму. Такие реакции имеют место при разложении диазониевых солей в ацетоне, этилацетате, ацетонитриле и пр. <sup>(1)</sup>. При этом идет образование двух активных радикалов



При  $X - Cl$  наблюдается хлорирование растворителя, а в присутствии металлов, не образующих стойких металлоорганических соединений (Zn, Cu, Ag), идет хлорирование этих металлов. Арил-радикал способен отрывать водород или галоид от растворителя. Если же в реакционной смеси присутствуют такие металлы, как Hg, Sb, As, Bi или Te, наблюдается образование соответствующих металлоорганических соединений. По аналогичной схеме идет образование металлоорганических соединений при разложении двойных солей арилдиазоний-хлорида с хлоридами металлов в присутствии Sn, Cu или  $PbCl_2$  <sup>(5)</sup>.

С иодониевыми соединениями методом фиксации радикалов на металлы был доказан радикальный тип реакций этих соединений. Так, при кипячении  $[(C_6H_5)_2J]Cl$  в *n*-пропиловом спирте в присутствии металлической ртути идет образование  $C_6H_5HgCl$  (до 50%), в присутствии же порошкообразного теллура — дифенилтеллура <sup>(6)</sup>:

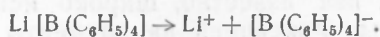


Дальнейшее исследование иодониевых и диазониевых <sup>(7)</sup> соединений показало, что тот или иной механизм реакций зависит не только

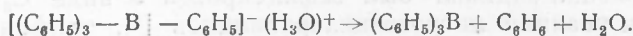
от среды, но также и от характера самого соединения. Если  $C_6H_5N_2Cl$  и  $[(C_6H_5)_2J]^+ Cl^-$  в определенных условиях могут реагировать с образованием нейтральных радикалов, то соответствующие борфториды в тех же условиях реагируют иначе. И  $C_6H_5N_2(BF_4)$  и  $[(C_6H_5)_2J]^+(BF_4)^-$  передают фенил второму присутствующему веществу в виде фенил-катиона и с ртутью не образуют ртутноорганических соединений.

Из приведенных примеров видно, что фиксация радикалов на металлы служит хорошим средством доказательства образования свободных радикалов в реакциях и их идентификации, поскольку образующиеся металлоорганические соединения (особенно ртутные) легко выделяются из реакционной смеси и анализируются.

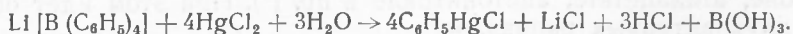
Во всех рассмотренных выше соединениях, способных реагировать и ионно, и радикально, фенил-радикал выделялся из катионной части молекулы. За последнее время опубликован ряд работ<sup>(8)</sup>, посвященный синтезу и исследованию свойств металлоорганических соединений типа  $Li[B(C_6H_5)_4]$ , в которых фенил-радикал находится в анионе. Подобные соединения в полярных растворителях диссоциируют на металл — катион и сложный металлоорганический анион:



Последний стоек на холоду в кислом растворе в течение длительного времени, но при нагревании до  $80^\circ$  уже через 20 мин. полностью разлагается на нейтральный  $(C_6H_5)_3B$  и фенил-анион, который, соединяясь с протоном, дает бензол:



Ионное течение реакции имеет место также при взаимодействии подобных соединений с  $Br_2$ ,  $J_2$  и сулемой. В реакциях с  $Br_2$  и  $J_2$  фенил-анион, реагируя с катионоидным галоидом, образует бромбензол и иодбензол, соответственно. С сулемой, в водных и метанольных растворах, идет быстрое количественное разложение литиевого комплекса с выделением  $C_6H_5HgCl$ .



В данной реакции все фенильные радикалы связываются с ртутью, так как образовавшийся  $(C_6H_5)_3B$  также быстро реагирует с сулемой с образованием  $C_6H_5HgCl$ .

На основании проведенных исследований с ониевыми соединениями, которые показали возможность их разложения и по ионному и по радикальному механизму, нам казалось, что и для комплексных металлоорганических соединений типа  $Li[B(C_6H_5)_4]$ , разлагающихся в полярных растворах на ионы, возможен также и другой процесс, т. е. разложение их в соответствующих условиях на свободные радикалы. Для доказательства возможности образования радикалов в реакциях исследуемых комплексных соединений нами был избран метод фиксации радикалов на свободный металл. В качестве такого металла была выбрана ртуть.

При взаимодействии  $Li[B(C_6H_5)_4]$  с Hg в таком полярном растворителе, как вода, образования фенильного производного ртути не наблюдается. Образование металлоорганических соединений ртути в реакциях исследуемых комплексов могло бы иметь место в результате разложения фенильных производных щелочных металлов ( $C_6H_5Li$ ,  $C_6H_5K$  и др.), образовавшихся за счет диссоциации комплексов на исходные компоненты:



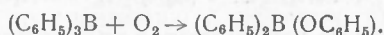
Однако показано (<sup>8</sup>), что, в отличие от соединений типа  $\text{Li}[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  (где  $\text{M}=\text{Be}, \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Sn}^{\text{II}}$ ), комплексы состава  $\text{M}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  таким образом не диссоциируют.

При работе использовались, главным образом, комплексы  $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  и  $\text{NH}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ , как наиболее легко получаемые в чистом виде осаждением их из водных растворов  $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ , получаемого по методике (<sup>8</sup>). Калиевый и аммониевый комплексы практически нерастворимы в воде, циклогексане и бензоле. При проведении реакций в качестве растворителя был использован хлороформ, в котором они несколько более растворимы. Учитывая то обстоятельство, что растворимость данных соединений в  $\text{CHCl}_3$  повышается с понижением температуры, все реакции проводились при комнатной температуре, а в некоторых случаях даже при охлаждении реакционной смеси до  $-10^\circ$ ,  $-15^\circ$ .

Результаты проведенных реакций  $\text{Li}$ -,  $\text{K}$ -,  $\text{NH}_4$ -комплексов с металлической ртутью показали присутствие в продуктах реакции дифенилртути,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{LiCl}$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ .

Так например, смесь взвешенного количества  $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  с хлороформом встряхивалась в течение длительного времени (70—80 час.) с ртутью. Непрореагировавший комплекс и мелко раздробленная ртуть отделялись от хлороформа. В хлороформе, после отгонки растворителя и последующей обработки закристаллизовавшегося остатка холодным метиловым спиртом, была найдена дифенилртуть. Последняя идентифицировалась по пробе смешения с чистой  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ . По образовавшейся дифенилртути определялось количество фенильных радикалов, перешедших с прореагировавшего комплекса на ртуть.

Из опытных данных было установлено, что в образовании ртутно-органического соединения принимает участие только один из четырех присутствующих в анионе комплекса фенильных радикалов. Остальные три фенила удерживаются бором в виде нейтрального  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ . Образование последнего экспериментально доказано по продуктам его разложения. Как известно (<sup>9</sup>),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$  быстро окисляется кислородом воздуха в эфир дифенилборной кислоты



Последний при омылении водным спиртом легко разлагается на фенол и дифенилборную кислоту, присутствие которых и было отмечено в продуктах разложения реакционной смеси.

Можно было предположить, что образовавшийся  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$  будет взаимодействовать с ртутью, передавая ей свои фенильные радикалы. Однако постановкой опыта по взаимодействию индивидуально полученного  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$  с  $\text{Hg}$  показано, что подобный переход не осуществляется. Во всех опытах при промывке реакционной смеси водой последняя содержала хлор-ион.

Предположительный ход реакции комплексов с ртутью можно представить следующей схемой:



Комплекс разлагается с образованием фенил-радикала, взаимодействующего с ртутью, и второго сложного радикала с одиночным электроном у бора. Такого типа радикалы известны (<sup>9</sup>) и являются окрашенными соединениями. Однако ни в одном из опытов не было отмечено появления окраски. Возможно, что образовавшиеся свободные сложные радикалы тотчас же реагируют с хлороформом с образованием хлоридов металлов и нейтрального трифенилбора.

Несколько сложнее проходят реакции аммониевого комплекса с металлической ртутью в хлороформе. В продуктах реакции (после 80—200 час. встряхивания), кроме  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ , найдены были бензол и аммиакат трифенилбора  $\text{NH}_3 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .

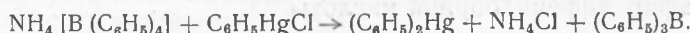
Так как в реакциях  $\text{Li}[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  или  $\text{K}[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  с ртутью образование бензола не имело места, т. е. фенил-радикал не реагировал с водородом растворителя, можно было предположить, что образование бензола в случае  $\text{NH}_4$ -комплекса обусловлено его внутримолекулярным распадом. Для проверки этого предположения было проведено разложение  $\text{NH}_4[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  при нагревании его до  $110\text{--}120^\circ$  в отсутствие растворителя. Оказалось, что уже через 5—7 час. комплекс количественно распадается на бензол и аммиакат:



Подобный распад идет, хотя и довольно медленно, и при комнатной температуре.

Для выяснения вопроса, являются ли реакции внутримолекулярного распада комплекса и разложение его с выделением фенил-радикала, взаимодействующего с ртутью, конкурирующими или образование дифенилртути идет за счет реакции аммиаката с ртутью, были поставлены проверочные опыты. Просинтезированный аммиакат  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{V}$  в аналогичных условиях встряхивался с Hg. Образования  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$  не отмечено. Следовательно, в реакции  $\text{NH}_4[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  с Hg идут параллельно две реакции: 1) внутримолекулярный распад комплекса и 2) разложение его на свободные радикалы, причем вторая несколько превалирует (60%).

Поскольку во многих исследованных реакциях перекисей<sup>(3)</sup>, диазосоединений<sup>(1)</sup>, гидроокиси фенилртути<sup>(10)</sup> по переходу фенил-радикала на ртуть в среде  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$  было доказано образование  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  за счет реакции  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$ -радикала с растворителем, можно было ожидать первоначального образования хлорида в реакциях комплексов с Hg. Однако ни в одном из опытов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  не была обнаружена. Но вероятность образования  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  вполне возможна. Так, при взаимодействии  $\text{NH}_4[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  последняя почти количественно переходит в симметричное производное:



Подобные переходы не наблюдаются при взаимодействии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{V}$ , даже при их нагревании в  $\text{CHCl}_3$ . Таким образом, если в реакциях комплексов с Hg и образуется хлористая фенилртуть, то она тотчас же переходит в присутствии фенил-радикалов в дифенилртуть.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что рассмотренные реакции комплексов типа  $\text{M}[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  аналогичны по характеру реакциям, описанным для ониевого соединений. Несмотря на существенную разницу их структурного построения, а именно, наличие фенильных радикалов в анионе у первых, и в катионе у вторых, и те и другие в определенных условиях могут реагировать с участием свободных радикалов.

Горьковский государственный университет

Поступило  
15 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Уотерс, Химия свободных радикалов, М., 1948. <sup>2</sup> В. А. Разуваев и Е. Н. Федотова, ЖОХ, 6, 1118 (1951). <sup>3</sup> Г. А. Разуваев, Уч. зап. Горьковск. гос. ун-та, 15, 81 (1949). <sup>4</sup> R. E. McClure and A. Lowy, J. Am. Chem. Soc., 53, 311 (1931). <sup>5</sup> Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, в. 3, изд. АН СССР, 1945. <sup>6</sup> P. B. Sandin, F. T. McClure and F. Irwin, J. Am. Chem. Soc., 61, 3061 (1939). <sup>7</sup> Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, сер. химич., № 6, 617 (1945). <sup>8</sup> G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert u. P. Raff, Lieb. Ann., 563, 114 (1949); G. Wittig, F. I. Meyer u. G. Lange, *ibid.*, 571, 167 (1951); G. Wittig u. P. Raff, *ibid.*, 573, 195 (1951). <sup>9</sup> К. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, в. 4, изд. АН СССР, 1945. <sup>10</sup> Г. А. Разуваев и Г. Г. Петухов, ЖОХ, 4, 646 (1951).