

Г. А. РАЗУВАЕВ, Ю. А. ОЛЬДЕКОП и Л. Н. ГРОБОВ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 29 X 1952)

Для синтеза ртутноорганических соединений известно много методов (обзор см. в ⁽¹⁾).

Некоторые методы получения ртутноорганических соединений основаны на действии свободных радикалов на металлическую ртуть. Сюда можно отнести реакции распада диазосоединений в присутствии металлической ртути ⁽²⁾; действие на ртуть хлористого дифенилиодония ⁽³⁾, а также реакцию между металлической ртутью и галоидопроизводными ⁽⁴⁾, которая протекает иногда в темноте, иногда при действии света. В некоторых случаях выходы ртутноорганических соединений являются значительными. Так, в случае реакции ртути с хлористым дифенилиодонием выход достигал 40%.

Известно, что ацильные перекиси при нагревании легко распадаются с образованием свободных радикалов, которые могут быть фиксированы на ртути. Например, при нагревании перекиси бензоила в четыреххлористом углероде в присутствии металлической ртути имеет место образование хлористой фенилртути ⁽⁵⁾, однако выходы ртутноорганического соединения при этом весьма невелики.

Проведенная в аналогичных условиях реакция перекиси ацетила в четыреххлористом углероде в присутствии ртути дала только следы металлоорганического производного; главным образом протекала реакция хлорирования ртути четыреххлористым углеродом, инициированная перекисью. Учитывая инертность бензола к атакам алкильных радикалов ⁽⁶⁾, нам казалось более целесообразным использовать этот растворитель в реакции между перекисью ацетила и ртутью. Действительно, в данном случае удалось получить высокие выходы метильных производных ртути.

Опыт проводился следующим образом. В колбу, снабженную сильной мешалкой, помещалось 100 г ртути, которая заливалась небольшим количеством бензола, после чего при кипении бензола постепенно добавлялся раствор 9,9 г перекиси ацетила в 200 мл бензола. Прибавление перекиси продолжалось 8 час. и затем нагревание продолжалось еще 12 час. Бензольный раствор, отделенный от ртути, многократно промывался водой, образовавшийся при реакции ацетат метилртути перешел при этом в водный раствор. При прибавлении к нему раствора КJ выпал осадок иодистой метилртути с т. пл. 144—145° в количестве 18,6 г (что составляет 64,7% от теории в расчете на взятую перекись).

Таким образом, при помощи простого синтеза можно получить достаточно высокие выходы иодистой метилртути. Наиболее удобным из известных методов синтеза этого ртутного соединения является синтез через магнийорганические соединения, который дает 85—88% выходы, однако

можно отметить большую простоту и удобство нашего способа, а также дешевизну исходных продуктов.

Этот метод был применен также для синтеза ароматических производных ртути на примере реакции перекиси бензоила с ртутью в бензольном растворе. В данном случае можно было заранее ожидать снижения выхода ртутноорганического соединения за счет конкурирующей реакции перекиси бензоила с бензолом. Однако и в этом случае получился удовлетворительный выход ртутноорганического соединения.

Метод работы оставался прежним. В колбу помещалось 200 г ртути и 150 мл бензола. При нагревании и энергичном перемешивании добавлялось в течение 6 час. 20 г измельченной технической перекиси бензоила, содержащей 17,5 г чистой перекиси. После прибавления всей перекиси реакционная смесь нагревалась еще 14 час. От бензольного раствора была отделена ртуть и на водяной бане отогнан бензол. К остатку был добавлен избыток насыщенного водного раствора хлористого кальция, и смесь подвергалась перегонке с водяным паром. После отгонки остатков бензола и дифенила в колбе остались кристаллы хлористой фенилртути. Перекристаллизацией из ацетона получено 7,1 г чистого продукта с т. пл. 254°. Выход хлористой фенилртути составляет 31,5% в пересчете на взятую перекись.

Несмотря на то, что выходы значительно ниже, чем при синтезе этого соединения диазометодом (77%), однако нам кажется, что ввиду значительной простоты и удобства проведения реакции этот метод тоже не лишен препаративного интереса. Весьма вероятно, что этот метод может быть использован для синтеза ртутноорганических соединений при применении некоторых других перекисей. Работа в этом направлении будет продолжена.

Горьковский государственный университет

Поступило
11 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, М.—Л., 1945. ² R. E. McClure, A. Lowy, J. Am. Chem. Soc., 53, 319 (1931). ³ R. B. Sandin, F. T. McClure, F. Irwin, *ibid.*, 61, 2944 (1939). ⁴ J. J. Espinoza, Chem. Abstr., 42, 2924 (1948). ⁵ Г. А. Пазуваев, Уч. зап. Горьковск. гос. ун-та, 15, 81 (1949). ⁶ F. G. Edwards, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 72, 1265 (1950).