

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, И. Ф. ЛУЦЕНКО и Р. М. ХОМУТОВ

ИЗ ОБЛАСТИ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. СИММЕТРИЗАЦИЯ α -ГАЛОГЕНМЕРКУРКЕТОНОВ

Разработанные в последние годы простые методы синтеза α -галогенмеркуркетонов сделали эти вещества легко доступными (¹⁻⁴). α -галогенмеркуркетоны оказались способными к ряду интересных реакций, описанных нами в предыдущих статьях. Однако попытки провести реакцию симметризации ртутноорганических солей кетонов рядом симметризирующих агентов (иодистый калий, тиосульфат натрия, роданистый калий, амальгама натрия и др.), как нами уже сообщалось, к успеху не привели. В недавно опубликованной работе Мортон отметил, что ему также не удалось осуществить симметризацию простейших меркурированных кетонов. Эта реакция прошла в единственном случае — при действии иодистого калия из ω -хлормеркурацетофенона был получен меркурбисацетофенон (⁴).

Нами разработан описываемый ниже метод симметризации α -галогенмеркуркетонов в меркурбискетоны. В качестве симметризирующего средства применялся аммиак. Реакция велась в дихлорэтаноле или хлороформе. Прямое пропускание сухого аммиака в раствор ртутноорганической соли кетона хотя и привело к получению меркурбискетонов, однако выходы были невелики (вероятно, вследствие реакции карбонильной группы кетонов с избытком аммиака). Для предотвращения вредного действия избытка аммиака раствор последнего в дихлорэтаноле или хлороформе приливался к раствору галогенмеркуркетона до прекращения образования преципитата. В этом случае меркурбискетоны получались с хорошими выходами. Реакция должна проводиться при комнатной температуре, так как повышение температуры резко снижает выход.

Описанным способом получены: диацетонилртуть, меркурбисацетофенон, меркурбисциклопентанон, меркурбисциклогексанон.

Меркурбискетоны — кристаллические вещества, легко растворимые в обычных растворителях. При хранении постепенно разлагаются.

Реакцией обратной симметризации из диацетонилртути и меркурбисциклопентанона получены соответствующие ртутноорганические соли.

Экспериментальная часть

Получение диацетонилртути. К раствору 9 г (0,03 моля) хлормеркурацетона в 250 мл дихлорэтанола прибавлен раствор аммиака в дихлорэтаноле до прекращения выпадения преципитата. Осадок отфильтрован, промыт дихлорэтаноле; растворы соединены, и дихлорэтан испарен на холоду. Выход диацетонилртути 4,5 г (количественный). После перекристаллизации из смеси бензола и гептана т. пл. 69°.

Диацетонилртуть — прекрасно образованные бесцветные кристаллы, растворимые в воде и обычных органических растворителях. Вещество получено впервые.

Найдено %: Н 3,26; 3,23; С 22,98; 22,79; Hg 63,43; 63,77
(CH_3COCH_2)₂Hg. Вычислено %: Н 3,20; С 22,80; Hg 63,69

Реакция диацетонилртути с сулемой. 0,27 г (0,001 моля) сулемы и 0,32 г (0,001 моля) диацетонилртути растворены в 10 мл спирта. Смесь нагрета в течение 10 мин. По охлаждении выпали крупные кристаллы хлормеркурацетона. Выход 0,5 г, т. пл. 103—104° (Несмеянов, Луценко, Туманова⁽²⁾), т. пл. 103—104°).

Получение ртутибисацетофенона. Раствор 1,8 г (0,005 моля) хлормеркурацетофенона в 30 мл дихлорэтана симметризован в тех же условиях, что и хлормеркурацетон. Выход ртутибисацетофенона 0,45 г (50% теории). После перекристаллизации из смеси бензола и *n*-октана т. пл. 168° (Мортон⁽⁴⁾), т. пл. 168—170°).

Найдено %: Hg 45,72
($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}$)₂Hg. Вычислено %: Hg 45,71

Получение ртутибисциклопентанона. Симметризация раствора 10 г (0,03 моля) хлорртутициклопентанона в 200 мл дихлорэтана проводилась аналогично симметризации хлормеркурацетона. Выход ртутибисциклопентанона 3,7 г (70% теории). После перекристаллизации из смеси толуола и *n*-октана т. пл. 110—112°.

Ртутибисциклопентанон — бесцветные кристаллы, растворимые в теплой воде и обычных растворителях. Вещество получено впервые.

Найдено %: Hg 54,31
($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}$)₂Hg. Вычислено %: Hg 54,70

Реакция ртутибисциклопентанона с сулемой. 0,27 г (0,001 моля) сулемы и 0,36 г (0,001 моля) ртутибисциклопентанона были растворены в 10 мл спирта. Смесь нагрета в течение 10 мин. По охлаждении выпали крупные кристаллы хлорртутициклопентанона. Выход 0,52 г, т. пл. 149—150° (Несмеянов, Луценко, Туманова⁽²⁾), т. пл. 149°).

Получение ртутибисциклогексанона. Симметризация 10 г (0,03 моля) хлорртутициклогексанона в 90 мл хлороформа проводилась аналогично симметризации хлормеркурацетона. Выход ртутибисциклогексанона 3,9 г (65% теории). После перекристаллизации из смеси толуола и *n*-октана т. пл. 120° (с небольшим разложением).

Ртутибисциклогексанон — мелкие кристаллы, растворимые в теплой воде и обычных растворителях. Вещество получено впервые.

Найдено %: Hg 50,77
($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$)₂Hg. Вычислено %: Hg 50,75

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Н. Н. Верещагина, Изв. АН СССР, ОХН, 63 (1947). ² А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, З. М. Туманова, там же, 601 (1949). ³ А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, С. Н. Ананченко, Уч. зап. МГУ, 132, 136 (1950). ⁴ А. Morton, H. Renner, J. Am. Chem. Soc., 73, 3300 (1951).