

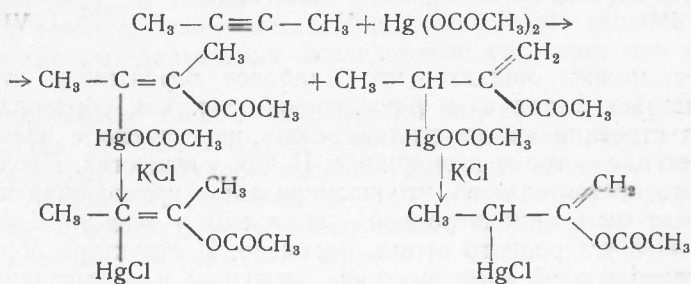
А. Е. БОРИСОВ, В. Д. ВИЛЬЧЕВСКАЯ и академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ СОЛЕЙ РТУТИ К ДВУЗАМЕЩЕННЫМ АЦЕТИЛЕНАМ

В ряде предыдущих сообщений нашей лаборатории описаны хлорвинильные производные ртути (1), сурьмы (2), олова (3), таллия (4), бора (5) и свинца (6) и результаты изучения их геометрической изомерии.

Ключевые соединения этого типа — ртутные и сурьмяные — получены присоединением сулемы и, соответственно, пятихлористой сурьмы к ацетилену. В настоящем сообщении мы описываем продукты, полученные присоединением к диметилацетилену и дифенилацетилену соли ртути, но не сулемы, которая не реагирует, а ацетата.

Диметилацетилен реагирует с уксуснокислой ртутью в ледяной уксусной кислоте, образуя три изомерных ртутно-органических продукта, изолированных в виде хлоридов (осаждением KCl), разделенных кристаллизацией из смеси бензола и лигроина.

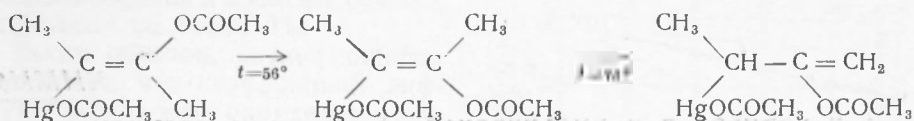


Все три изомера: α с т. пл. 140° , β с т. пл. $95-96^\circ$ и γ с т. пл. 130° — при нагревании с 15% соляной кислотой образуют этилметилкетон (динитрофенилгидразон, т. пл. 126°), что доказывает положение ацетоксила при втором углеродном атоме.

Продукты озонирования, одинаковые у α - и β -изомеров (уксусная кислота), разнятся от продуктов озонирования γ -изомера (муравьиная, уксусная и молочная кислоты), откуда ясно, что γ -изомер является структурным изомером α - и β -веществ. Последние друг с другом стереоизомерны, как показывают приведенные ниже доказательства.

Примененный диметилацетилен не содержал этилацетилена (отрицательная проба Илосвая). Маловероятное загрязнение метилалленом не привело бы к получению любого из найденных продуктов, так как специальный опыт показал, что метилаллен в условиях опыта реагирует иначе, образуя только нерастворимые полимеркурированные продукты. Лишь в растворе метанола образуется монортутный продукт с т. пл. 124° состава $\text{C}_4\text{H}_6(\text{OCH}_3)\text{HgCl}$.

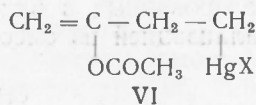
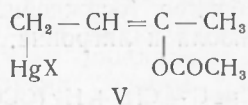
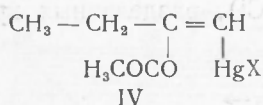
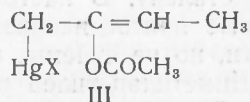
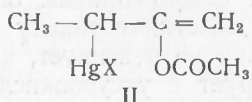
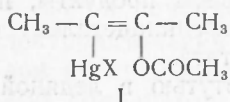
Таким образом, все три описываемые продукта получены действительно из диметилацетилен, и по меньшей мере один из них — γ с изомеризацией в момент реакции или последующей. Дальнейшие опыты показали, что возможна последующая изомеризация ацетатртуто-соединений в реакционной массе, которую мы осуществляли нагреванием в течение 2 час. при 56° в направлении $\alpha \rightarrow \beta$ и дальнейшим нагреванием при 76° в течение 2 час. в γ -вещество.



Обратного перехода $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ мы не наблюдали.

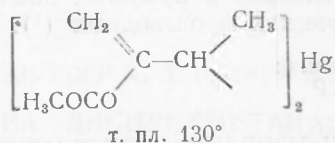
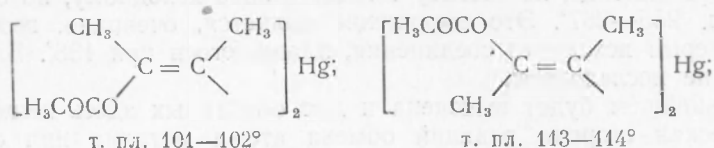
Хлорртуто-соединения не изомеризовались ни при нагревании, ни при облучении светом ртутной лампы (в ледяной уксусной кислоте), ни при нагревании в присутствии перекисей ацетила и бензоила (7) (в ксилоле).

Поскольку ацетоксил занимает место при втором углеродном атоме и известно, что этот углерод олефиновый (образование метилэтилкетона), то, отвлекаясь от пути получения, можно обсуждать следующие строения описываемых веществ:

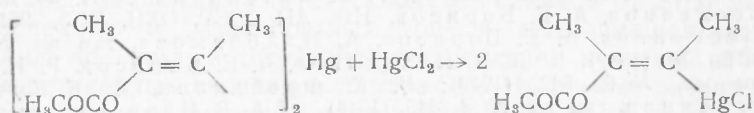


Заранее можно ожидать, что наиболее вероятными структурами должны явиться I для α - и β -соединений, так как образование вещества этого строения из диметилацетилен не связано с изомеризацией и допускает цис — транс изомерию, и II для γ -вещества. Последнее следует из того обстоятельства, что изомеризация, приводящая к γ -продукту, не может быть аниотропной — ацетоксил у всех трех веществ находится у 2-го углеродного атома. Вероятно, II структура образуется из I путем прототропной изомеризации, поскольку ртуто-тропных изомеризаций пока не описано и поскольку для структуры I только и можно ожидать прототропного перехода за счет аллильного водородного атома. Вывод о структуре I для α - и β -веществ категорически подтверждается наличием среди продуктов озонлиза только уксусной кислоты — факт, заставляющий окончательно отбросить все остальные структуры, и регенерацией диметилацетилен при действии на α - и β -вещества иодистого калия. Наличие среди продуктов озонлиза γ -вещества муравьиной, уксусной и молочной кислот, из которых обе последних изолированы в виде *n*-толуидидов, идентифицированных по смешанной точке плавления, не оставляет сомнений в том, что ему следует приписать именно II структуру, хотя несколько неожиданным является превращение этого вещества действием иодистого калия в симметричное (вместо регенерации соответственного непредельного углеводорода). У нас пока нет оснований уверенно приписать геометрическим изомерам α и β определенную конфигурацию каждому. Однако можно ожидать, что, как часто бывает, более легкоплавкий β -стереоизомер является цис-изомером, а α — транс-изомером.

Все три вещества в бензольном растворе легко симметризируются газообразным аммиаком и дают соответствующие продукты симметризации



которые весьма легко вступают с сулемой в обычную для полных ртутно-органических соединений реакцию, обратную симметризации.



Каждое из симметричных ртутноорганических соединений при действии сулемы дает только исходный, но не изомерный продукт.

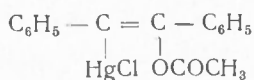
Реакции симметризации и обратные текут стереохимически чисто, в каждом случае дают единственное вещество, и обнаружить примесь стереоизомера (или структурного изомера) нам не удалось. Так ведут себя все три продукта симметризации, следовательно, надо думать, что эти реакции текут с сохранением геометрической конфигурации, если только при этом не имеет места (маловероятное) явление двойного обращения. Только дальнейшее исследование установит эти отношения точно.

Другим объектом нашего исследования явилась α , β -дифенил- β -ацетоксивинилртуть, которая получается взаимодействием дифенилацетилен с ацетатом ртути в растворе ледяной уксусной кислоты. При этом, в отличие от описанной выше реакции диметилацетилен с ацетатом ртути, она течет с образованием только одного α , β -дифенил- β -ацетоксивинилртути, хорошо растворимого в бензоле, четыреххлористом углероде, ацетоне и перекристаллизованного из смеси бензола и петролейного эфира (1:2).

Это соединение также хорошо симметризуется в растворе бензола при действии газообразного аммиака и в растворе водного ацетона иодистым калием образуя ди(α , β -дифенил- β -ацетоксивинил)ртуть, плавящуюся при 170—171°, которая легко реагирует с сулемой в растворе ацетона, давая исходную хлористую α , β -дифенил- β -ацетоксивинилртуть с т. пл. 138°.

Ее строение было доказано озонированием: были выделены только бензойная и уксусная кислоты. Кроме того, посредством разложения соляной кислотой был получен дезоксибензоин с т. пл. 59—60°, который с *n*-нитрофенилгидразином дал соответствующий гидразон с т. пл. 160°.

Эти факты доказывают такое строение.



Конфигурация пока не установлена.

После облучения ультрафиолетовым светом α , β -дифенил- β -ацетоксивинилмеркурхлорида в растворе бензола в течение 48 час. было выделено соединение, по составу тождественное исходному, но обладающее т. пл. 255—257°. Это соединение является, очевидно, геометрическим изомером исходного соединения, плавящегося при 138°. Ближе мы его пока не исследовали.

В дальнейшем будет выяснена и для описанных здесь веществ стереохимическая сторона реакций обмена атома металла при олефиновом углероде, как это сделано в прошлых наших работах на примере хлорвинильных металлических производных (⁸).

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
4 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 146 (1945); А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, А. Н. Гуськова, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 639 (1945); А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, 26, 59 (1940).
² А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 251 (1945).
³ А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, А. Н. Абрамова, там же, № 6, 647 (1946); № 6, 570 (1949).
⁴ А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Р. И. Шепелева, там же, № 6, 582 (1949); Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков, А. Н. Несмеянов, там же, № 4, 445 (1948).
⁵ А. Е. Борисов, там же, № 4, 402 (1951).
⁶ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков, там же, № 1, 127 (1948).
⁷ А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, В. Д. Вильчевская, там же, № 6, 578 (1949).
⁸ А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, ДАН, 60, № 1, 67 (1948).