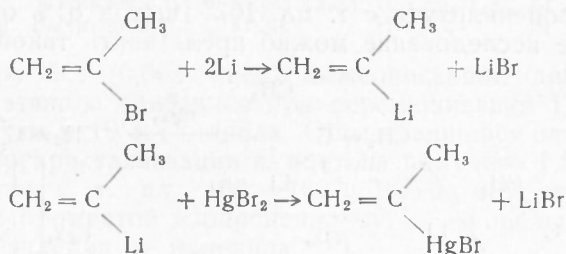


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, А. Е. БОРИСОВ и Н. В. НОВИКОВА

**ИЗОПРОПЕНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ И ТАЛЛИЯ
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

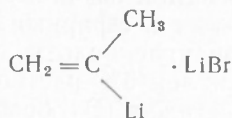
До настоящего времени почти не известны металлоорганические соединения тяжелых металлов — производные олефиновых углеводородов с металлом при олефиновом углероде (1). Между тем соответственные производные щелочных металлов получают легко, что открывает путь синтеза и изучения упомянутых соединений тяжелых металлов. Мы получили этот тип веществ взаимодействием солей ртути с изопропениллитием, который в свою очередь был получен реакцией металлического лития с бромистым изопропенилом в среде сухого эфира при 5 — 7°.

Так, приготовленный изопропениллитий в эфире реагирует с бромной ртутью, образуя бромистую изопропенилртуть с выходом 68% от теории по схеме:



Перекристаллизованная из ацетона, она неизменно плавилась при 167°. Аналогично реагирует и сулема, образуя два продукта реакции: хлористую изопропенилртуть с т. пл. 154—155° и бромистую изопропенилртуть с т. пл. 167°.

Наблюдено, что при реакции бромистого изопропенила с металлическим литием в эфирной среде не образуется бромистого лития, который должен бы выделиться в виде осадка, как это наблюдается в реакции металлического лития с хлористым или бромистым бутилом. В нашем случае образуется слегка мутноватый раствор, который, возможно, содержит комплекс

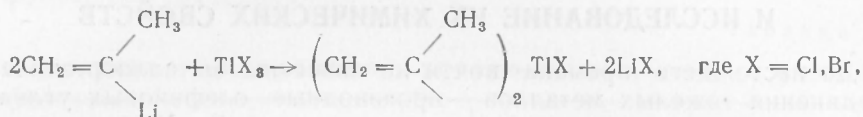


Бромистая изопропенилртуть легко симметризуется в присутствии станнита натрия и дает диизопропенилртуть с т. кип. 69—70° при 13 мм; d_4^{20} 2,2054; n_D^{20} 1,5651; M_R найдено 41,77, M_R вычислено 42,14.

Реакция продукта симметризации с бромной ртутью привела к исходной бромистой изопропенилртути, а с сулемой — к хлористой изопропенилртути.

Строение изопропениллития следует из самого синтеза. Кроме того в результате карбонизации этого вещества мы выделили метакриловую кислоту с т. кип. 80—81° при 32 мм, n_D^{20} 1,4320, а бромированием перевели последнюю в дибромизомазляную кислоту, плавящуюся при 47—48°. Наряду с метакриловой кислотой выделен другой продукт карбонизации — диизопропенилкетон, который образуется в зависимости от порядка введения в реакцию компонентов. Много его образуется при внесении углекислоты в эфирный раствор изопропениллития.

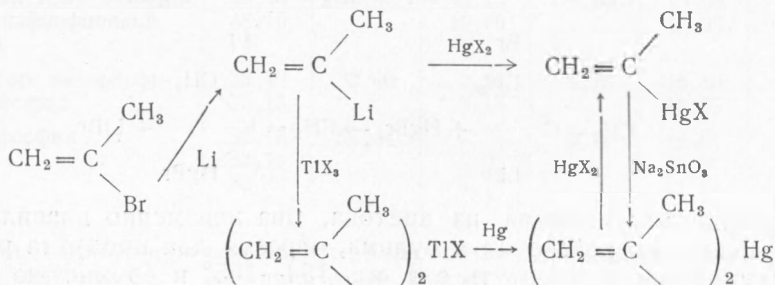
Изопропениллитий в эфирном растворе легко реагирует с треххлористым таллием по схеме



и дает хлористый диизопропенилталлий, который был перекристаллизован из смеси *n*-пропилового спирта и пиридина (9:1). Он темнеет не плавясь при 360°. Подобным образом трехбромистый таллий образует бромистый ди(изопропенил)-таллий, разлагающийся при 194°.

Аналогично β-хлорвинильным таллийорганическим соединениям (2), хлористый и бромистый ди(изопропенил)-таллий гладко реагирует с металлической ртутью в ацетоне с образованием жидкой ди(изопропенил)-ртути, которую мы не выделяли в чистом виде, а заставляли реагировать с бромной ртутью и идентифицировали в виде бромистой изопропенилртути с т. пл. 167° (выход 81% от теории).

Описанное исследование можно представить такой схемой



Эфирный раствор изопропениллития был приготовлен в трехгорлой колбе в атмосфере сухого азота из 2,2 г (0,32 моля) металлического лития в 275 мл сухого эфира и 20 г (0,16 моля) бромистого изопропенила в 50 мл сухого эфира, который прикапывался в течение 1 часа 40 мин. Реакция велась при 5—7° до полного перехода металлического лития в раствор. При более быстром ведении реакции выход продукта реакции значительно снижается.

Метакриловая кислота. Эфирный раствор изопропениллития вылит в 250 г измельченной углекислоты, разложен 200 мл насыщенного раствора NH_4Cl , подкислен 5% раствором HCl , продукт экстрагирован эфиром, эфирная вытяжка (I) обработана насыщенным раствором бикарбоната натрия. Последний по подкислению 5% раствором HCl вновь экстрагирован эфиром. Эфирный раствор (II) промыт водой, высушен. Эфир отогнан, остаток в количестве 8,7 г перегнан в вакууме в токе азота в присутствии следов гидрохинона. Собраны следующие фракции метакриловой кислоты: I фракция — т. кип.

77—80° при 32 мм, вес 0,87 г, n_D^{20} 1,4328; II фракция т. кип. 80—81° при 32 мм, вес 3,10 г, n_D^{20} 1,4320. Выход 28% от теории (по (3) n_D^{20} 1,4314).

Фракционировкой остатка, полученного из эфирной вытяжки (I), получено 0,86 г диизопропенилкетона, который с 2,4-динитрофенилгидразином дал соответствующий гидразон, плавящийся при 134—136°.

Найдено %: С 53,48; 53,55; Н 4,65; 4,88; N 19,52; 19,72
C₁₃H₁₄N₄O₄. Вычислено %: С 53,79; Н 4,86; N 19,30

Дибромизомасляная кислота. К 1 г (0,0114 моля) метакриловой кислоты в 10 мл сероуглерода прибавлено 1,86 г (0,0231 моля) брома в 10 мл сероуглерода при встряхивании на солнечном свете. Из реакционной массы выделено 2,38 г дибромизомасляной кислоты с т. пл. 47—48°. Выход 84% от теории (А. Е. Фаворский т. пл. 48° (4)).

Бромистая изопропенилртуть. 1) В эфирный раствор изопропениллития медленно в течение 40—45 мин. прибавлено 57 г (0,158 моля) сухой бромной ртути при энергичном перемешивании при 5—8°. После 2-часового перемешивания реакционная масса разложена медленным прибавлением 100 мл 4% раствора бромистоводородной кислоты, дважды промыта бромистоводородной кислотой той же концентрации, водой и образовавшийся осадок отделен. Сухой перекристаллизованный он весил 30 г и плавился при 164—166°. Чистая перекристаллизованная из ацетона бромистая изопропенилртуть плавилась при 167°. Это белые кристаллы, трудно растворимые в серном эфире, метаноле, этаноле, четыреххлористом углеводе, обладают слабым запахом.

Найдено %: С 11,31; 11,35; Н 1,64; 1,67; Br 24,56; 24,72
C₃H₅HgBr. Вычислено %: С 11,20; Н 1,56; Br 24,85

2) К раствору 1 г (0,003 моля) нижеописанной ди(изопропенил)ртути в 10 мл этанола прибавлен при перемешивании 1,27 г (0,003 моля) бромной ртути в 10 мл этанола. Образовавшийся остаток отфильтрован, после перекристаллизации из ацетона получено 1,55 г бромистой изопропенилртути с т. пл. 166—167°. Выход 68% от теории. Смешанная проба с бромистой изопропенилртутью из предыдущего опыта температуры плавления не изменила.

Хлористая изопропенилртуть. Совершенно в аналогичных условиях течет реакция изопропениллития с сулемой. При этом из осадка, образовавшегося при разложении реакционной массы 100 мл 4% соляной кислотой, выделена бромистая изопропенилртуть с т. пл. 167°, а из эфирного раствора после удаления растворителя получена хлористая изопропенилртуть с т. пл. 154—155°.

Из 1 г (0,003 моля) диизопропенилртути и 0,96 г (0,003 моля) сулемы получена хлористая изопропенилртуть: перекристаллизованная из ацетона, она плавилась неизменно при 154—155°. Выход 68% от теории.

Найдено %: С 12,70; 12,69; Н 2,27; 2,24; Cl 11,56; 11,73
C₃H₅HgCl. Вычислено %: С 13,00; Н 1,82; Cl 12,79

Симметризация бромистой изопропенилртути. Раствор станнита натрия, приготовленный из 8,2 г (0,936 моля) SnCl₂·2H₂O в 100 мл воды и 17,3 г NaOH в 76 мл воды прибавлен порциями при перемешивании к суспензии 10 г (0,031 моля) бромистой изопропенилртути в 100 мл ацетона и 250 мл воды. Реакция течет при комнатной температуре с выделением металлической ртути. На второй день основная масса растворителя слита, а остаток разделен. Металличе-

ская ртуть отфильтрована, а продукт реакции отделен в делительной воронке. Получено 4 г (91% от теории).

Полученный из трех опытов продукт реакции после высушивания подвергался перегонке под вакуумом. В приемник перешла бесцветная, неприятно пахнущая жидкость, кипящая при 69—70° при 13 мм, в количестве 9,4 г, что составляет 78,3% от теории.

Найдено %: С 25,56; 25,90; Н 3,61; 3,90
C₆H₁₀Hg. Вычислено %: С 25,48; Н 3,75

Хлористый ди(изопропенил)-таллий. В 100 мл эфирного раствора изопропениллития, приготовленного из 10 г (0,082 моля) бромистого изопропенила и 1,1 г (0,16 моля) металлического лития в течение 1 часа 15 мин. введено при перемешивании 12,84 г (0,041 моля) треххлористого таллия в 45 мл эфира. Реакционная масса перемешана еще 1/2 часа и оставлена на ночь. Затем добавлено 150 мл 1% раствора соляной кислоты. Осадок отфильтрован, промыт 1% раствором соляной кислоты, водой и высушен. Получено 10,2 г (76% от теории).

Перекристаллизацией продукта из смеси *n*-пропилового спирта и пиридина (9:1) получено 7,45 г белых игольчатой формы кристаллов, которые при нагревании до 360° темнеют не плавясь.

Найдено %: С 22,02; 22,22; Н 3,07; 3,28; Cl 11,09; 10,92
C₆H₁₀TlCl. Вычислено %: С 22,38; Н 3,13; Cl 11,01

Бромистый ди(изопропенил)-таллий. В аналогичных условиях введен в реакцию трехбромистый таллий. Реакционная масса разложена 1% раствором бромистоводородной кислоты. Образовавшийся осадок отделен, промыт 1% раствором бромистоводородной кислоты, водой, высушен и перекристаллизован из смеси *n*-пропилового спирта и пиридина в отношении (8:1). При этом получены игольчатой формы кристаллы, которые при нагревании до 194° разлагаются. Выход 63% от теории. Бромистый и хлористый диизопропенилталлий трудно растворимы в серном эфире, ацетоне, бензоле, метаноле, этаноле, умеренно в пиридине и 25% растворе аммиака.

Найдено %: С 19,67; 19,49; Н 2,88; 2,69
C₆H₁₀TlBr. Вычислено %: С 19,66; Н 2,75

Реакция бромистого ди(изопропенил)-таллия с металлической ртутью. В трехгорлую колбу помещено 2 г (0,0054 моля) бромистого ди(изопропенил)-таллия в 50 мл ацетона и 20 г металлической ртути. Реакция проведена при 40—45° в течение 11 час. при энергичном перемешивании мешалкой Витта. По окончании реакции осадок отделен, из фильтрата удален растворитель. К остатку прибавлено 1,95 г (0,00541 моля) бромной ртути в 5 мл ацетона.

Образовавшийся осадок перекристаллизован из 20 мл ацетона. Получено 2,85 г бромистой изопропенилртути с т. пл. 167°. Выход соответствует 81% от теории.

Совершенно аналогично течет реакция металлической ртути с хлористым диизопропенилталлием.

Институт элементарорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
13 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Hofmann, J. Sand, Ber., **33**, 1340 (1900). ² А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Р. И. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, **582** (1949); Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков, А. Н. Несмеянов, там же, **445** (1948). ³ J. W. Brühl, Chem. Ann., **200**, 181 (1880). ⁴ А. Е. Фаворский, J. pr. Chem., (2), **51**, 553 (1895).