

И. Ф. ЛУЦЕНКО и В. Л. ФОСС

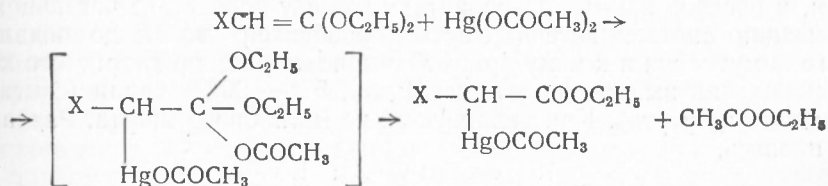
РЕАКЦИИ АЦЕТАЛЕЙ КЕТЕНОВ С УКСУСНОКИСЛОЙ РТУТЬЮ. ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ α -МЕРКУРИРОВАННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 3 VI 1954)

Реакция меркурирования простейших карбоновых кислот изучена довольно подробно. Описаны производные уксусной, пропионовой, масляной и других кислот различной степени меркурирования ⁽¹⁾. Строение большей части полученных полимеркурированных соединений не установлено и реакции их не изучены. До последнего времени не были известны ни сами эфиры α -меркурированных карбоновых кислот (за исключением меркурированных эфиров муравьиной кислоты ⁽²⁾ и соединения, полученного действием сулемы на диазоуксусный эфир ⁽³⁾), ни их реакции. В 1951 г. были предприняты попытки прямого меркурирования эфиров карбоновых кислот ⁽⁴⁾ на примере этилацетата и метилизобутирата, которые, однако, к успеху не привели. В том же году появилось сообщение ⁽⁵⁾ о получении этилового эфира иодмеркуруксусной кислоты и этилового эфира α -броммеркурфенилуksусной кислоты, синтезированных из металлической ртути и эфиров иодуксусной и α -бромфенилуksусной кислот. Однако предложенный метод не имеет общего значения, так как уже этиловый эфир α -бромпропионовой кислоты с металлической ртутью не реагирует даже при облучении ультрафиолетовым светом.

Нами изучена реакция между ацеталами кетенов и уксуснокиcлой ртутью с целью разработки общего метода синтеза сложных эфиров α -меркурированных карбоновых кислот. Ставшие доступными, начиная с 1936 г., ацетали кетенов ⁽⁶⁾ оказались в высшей степени реакционно-способными соединениями. Так, диэтиловый ацеталь кетена моментально присоединяет воду с образованием этилацетата, спирты (первичные и вторичные, но не третичные) с образованием ортоэфиров, галоиды, галогидоводородные и карбоновые кислоты и т. д. Хлориды металлов (CdCl_2 , AlCl_3) ⁽⁷⁾, а также HF ⁽⁸⁾ вызывают полимеризацию ацеталей кетенов. Наши опыты показали, что сулема и иодная ртуть вызывают быструю полимеризацию диэтилового ацетала кетена *.

Высокая реакционная способность ацеталей кетенов позволила предположить, что уксуснокиcлая ртуть будет легко присоединяться по двойной связи и реакция пойдет по такой схеме:



* Во время выполнения настоящей работы появилось сообщение о синтезе метилового эфира α -хлормеркуризомасляной кислоты при действии сулемы на диаметиловый ацеталь диметилкетена ⁽⁹⁾.

(где X — H, Cl, Br, алкил, арил) и приведет к получению эфиров α-меркурированных карбоновых кислот. При взаимодействии диэтилового ацетата кетена с водным или спиртовым раствором уксуснокислой ртути ртутноорганического соединения не образовалось. В обоих случаях с сильным разогреванием происходило присоединение воды или спирта. Взвесь уксуснокислой ртути (или окиси ртути) в абсолютном эфире вызывала полимеризацию диэтилового ацетата кетена. При проведении реакции в сухом ацетоне уксуснокислая ртуть быстро и с разогреванием реагировала с диэтиловым ацетатом кетена, причем продуктом реакции явился этиловый эфир три(ацетоксимеркур)уксусной кислоты, выделенный и охарактеризованный в виде хлорида.

В случае менее реакционноспособных ацеталей хлор- и бромкетена удалось получить ртутноорганические соединения и в водно-спиртовой среде. Выделенные вещества оказались полными симметричными ртутноорганическими соединениями, а именно: меркурбисхлоруксусным эфиром ($\text{Hg}(\text{CHClCOOC}_2\text{H}_5)_2$) и меркурбисбромуксусным эфиром ($\text{Hg}(\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5)_2$). Симметричные меркурированные эфиры представляют собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в обычных органических растворителях. В этой реакции интересен новый необычный случай получения полного ртутноорганического соединения при присоединении уксуснокислой ртути к двойной связи; до настоящего времени при реакциях присоединения уксуснокислой ртути наблюдалось образование только ртутноорганической соли.

При реакции ацеталей хлор- и бромкетенов с уксуснокислой ртутью в абсолютном эфире конечными продуктами были эфиры ди(ацетоксимеркур)хлоруксусной и, соответственно, бромуксусной кислот. Вероятно, реакция проходит таким образом, что вначале соединение меркурируется с образованием $\text{CH}_3\text{COOHg} - \text{CX} = \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (где X — Cl, Br), а затем уже уксуснокислая ртуть присоединяется по двойной связи. Предполагаемое промежуточное мономеркурированное соединение нами не выделялось, и о механизме реакции можно судить только на основании того факта, что ни этилацетат⁽⁴⁾, ни этиловый эфир меркурбисхлоруксусной кислоты (соответственно, бромуксусной кислоты) в аналогичных условиях не меркурируются.

Из этилового эфира ди(ацетоксимеркур)хлоруксусной кислоты обменной реакцией с хлористым калием получен соответствующий хлорид.

Этиловый эфир ди(ацетоксимеркур)бромуксусной кислоты — вещество неустойчивое, при хранении и нагревании легко разлагается с выделением металлической ртути. Вследствие этого вещество не удалось получить в аналитически чистом виде. Полученный из него хлорид оказался веществом устойчивым, напоминающим по своим свойствам эфир ди(хлор-меркур)уксусной кислоты.

Экспериментальная часть

Этиловый эфир три(хлормеркур)уксусной кислоты. К раствору 2 г ацетата кетена в 5 мл сухого ацетона быстро, небольшими порциями, прибавлялся 1 г ацетата ртути. Реакция шла с разогреванием, и раствор принял красноватую окраску вследствие частичной полимеризации ацетата кетена. Раствор разбавлен водой до появления слабого помутнения и к нему прилит по каплям раствор хлористого калия до прекращения выпадения осадка. Выход 5 г — 60% теории (считая на уксуснокислую ртуть). Кристаллизуется из метилового спирта. Разлагается не плавясь.

Найлено %: C 6,17; H 0,70; Hg 75,31
 $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Hg}_3$. Вычислено %: C 6,05; H 0,63; Hg 75,83

Этиловый эфир меркурбисхлоруксусной кислоты. К раствору 2 г уксуснокислой ртути в 10 мл воды прибавлено 2,9 г аце-

тая хлоркетена и при встряхивании постепенно прилито 10 мл спирта. Осаждается масло, через некоторое время застывающее в кристаллы в виде длинных игл. Осадок перекристаллизован из спирта. Выход 0,2 г (7,5% от теории, считая на уксуснокислую ртуть). Т. пл. 149—151°. Этиловый эфир меркурбисхлоруксусной кислоты — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в обычных органических растворителях и плохо растворимое в воде.

Найдено %: С 21,81; 21,63; Н 2,75; 2,74
 $C_8H_{12}O_4Cl_2Hg$. Вычислено %: С 21,65; Н 2,73

Этиловый эфир меркурбисбромуксусной кислоты. К раствору 7 г уксуснокислой ртути в 35 мл воды прилито 35 мл спирта и постепенно при взбалтывании прибавлено 5 г ацетата бромкетена. Осевшее вначале масло застывает в кристаллы, которые были перекристаллизованы из спирта. Выход 1 г (17% от теории, считая на уксуснокислую ртуть). Т. пл. 135—136°. Этиловый эфир меркурбисбромуксусной кислоты — белые кристаллы, хорошо растворимые в спирте, дихлорэтано, бензоле, плохо растворимые в воде.

Найдено %: С 18,25; Н 2,24; Hg 37,69
 $C_8H_{12}O_4Br_2H$. Вычислено %: С 18,06; Н 2,25; Hg 37,70

Этиловый эфир ди(ацетоксимеркур)хлоруксусной кислоты. К раствору 6 г ацетата хлоркетена в 5 мл эфира присыпано 4 г уксуснокислой ртути. Через сутки осадок отфильтрован и промыт эфиром. Выход 2,3 г. По испарении растворителя получено еще 1,3 г вещества. Выход 3,6 г (90% от теории, считая на уксуснокислую ртуть). Кристаллизуют из спирта или дихлорэтана. Т. пл. 159—160° (разлагается). Этиловый эфир ди(ацетоксимеркур)хлоруксусной кислоты — белые кристаллы, хорошо растворимые в органических растворителях и воде. При действии 20% едкого кали на водный раствор вещества образуется белый осадок, выделяющий через некоторое время металлическую ртуть.

Найдено %: С 15,51; 15,54; Н 1,87; 2,04; Hg 62,89; 62,46
 $C_8H_{11}O_6ClHg_2$. Вычислено %: С 15,01; Н 1,72; Hg 62,69

Этиловый эфир ди(хлормеркур)хлоруксусной кислоты. К раствору 0,2 г этилового эфира ди(ацетоксимеркур)хлоруксусной кислоты в 20 мл воды добавлен по каплям 1-н раствор KCl до прекращения выпадения осадка. Кристаллизуют из спирта. Выход 0,13 г (65% от теории). Т. пл. 260—262° (с разложением, в запаянном капилляре). Этиловый эфир ди(хлормеркур)хлоруксусной кислоты — белые кристаллы, трудно растворимые в спирте, дихлорэтано, нерастворимые в воде.

Найдено %: С 8,11; 8,34; Н 1,01; 1,07
 $C_4H_5O_2Cl_3Hg_2$. Вычислено %: С 8,11; Н 0,85

Этиловый эфир ди(ацетоксимеркур)бромуксусной кислоты и этиловый эфир ди(хлормеркур)бромуксусной кислоты. К раствору 2 г ацетата бромкетена в 15 мл эфира добавлены 2,5 г уксуснокислой ртути. Через сутки осадок отсosan. Выход 2 г (80% от теории, считая на уксуснокислую ртуть). Этиловый эфир ди(ацетоксимеркур)бромуксусной кислоты хорошо растворим в спирте, дихлорэтано, умеренно в эфире. Вещество нестойко и разлагается при хранении и нагревании, выделяя металлическую ртуть.

К водному раствору 1 г этилового эфира ди(ацетоксимеркур)бромуксусной кислоты добавлен раствор хлористого калия до прекращения выпадения осадка. Выход образовавшегося этилового эфира ди(хлормеркур)бромуксусной кислоты 0,6 г (60% от теории). Кристаллизуется

из спирта. Т. пл. 253—255° (с разложением, в запаянном капилляре).
Вещество плохо растворимо в органических растворителях, нерастворимо в воде.

Найдено %: С 8,16; Н 0,99
 $C_4H_6O_2Br_3Hg_2$. Вычислено %: С 7,55; Н 0,78

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Reitter, A. Weindell, Ber., 40, 3358 (1907); K. A. Hofmann, J. B. Sand, Ber., 33, 1340 (1900). ² W. Schöller, W. Schrauth, Ber., 46, 2864 (1913). ³ А. Несмеянов, Г. Повх, ЖОХ, 4, 958 (1934). ⁴ A. Morton, H. Penner, J. Am. Soc., 73, 3300 (1951). ⁵ О. Реутов, М. Беспрозванный, ДАН, 80, 765 (1951). ⁶ F. Beyerstedt, S. M. McElvain, J. Am. Soc., 58, 529 (1936). ⁷ P. R. Johnson, A. M. Barnes, S. M. McElvain, ibid., 62, 964 (1940). ⁸ S. M. McElvain, J. W. Langston, ibid., 65, 2239 (1943). ⁹ S. M. McElvain, D. Aldrige, ibid., 75, 3987 (1953).