

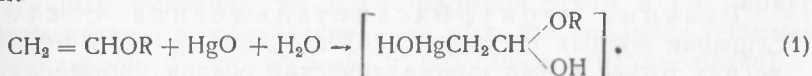
И. Ф. ЛУЦЕНКО и Р. М. ХОМУТОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКИСИ РТУТИ С ПРОСТЫМИ ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

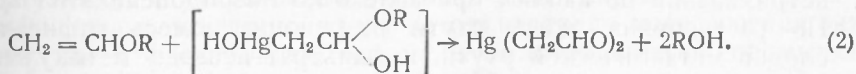
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 20 XII 1954)

В ранее опубликованных работах ^(1,2) нами был предложен метод синтеза α -меркурированных альдегидов и кетонов присоединением уксуснокислой ртути к простым и сложным виниловым эфирам, а также разработаны пути перехода от галогенмеркуркетонов к меркурбискетонам ⁽³⁾. Все попытки осуществить симметризацию галогенмеркурацетальдегида оказались безуспешными — при действии водных растворов таких симметризирующих средств, как $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KJ , NaJ и др., происходил гидролиз ртутно-углеродной связи и образование ацетальдегида. Метод симметризации α -галогенмеркуркетонов в меркурбискетоны действием сухого аммиака ⁽³⁾ также оказался неприменимым к галогенмеркурацетальдегиду вследствие реакции аммиака с альдегидной группой.

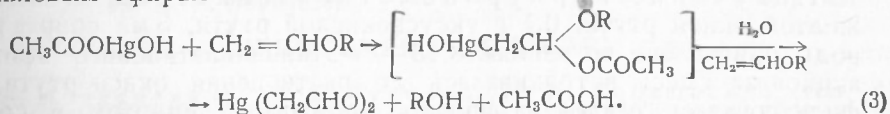
В настоящей статье нами описан новый метод синтеза меркурбискетонов и метод синтеза меркурбисацетальдегида. Последнее соединение с высокими выходами получается при действии на простые виниловые эфиры типа $\text{CH}_2 = \text{CHOR}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, C_4H_9 , C_6H_5) влажной окиси ртути. Реакция может быть представлена следующими уравнениями:



Образующееся по уравнению (1) ртутноорганическое основание присоединяется по двойной связи второй молекулы винилового эфира, давая полуацеталь меркурбисацетальдегида; последний легко отщепляет спирт и превращается в меркурбисацетальдегид



Реакция сильно ускоряется при добавлении небольших количеств уксуснокислой ртути, что, повидимому, связано с промежуточным образованием основного ацетата ртути, легко присоединяющегося к виниловым эфирам по схеме:



Освобождающаяся уксусная кислота реагирует с окисью ртути, снова давая основной ацетат ртути. Аналогичной реакцией из α -замещенных винилалкиловых эфиров типа $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{OR}'$ и влажной окиси

|
R

ртути с количественными выходами получают меркурбискетоны (за исключением меркурбисацетофенона, полученного с выходом 50%).

Этим методом синтезированы: диацетонилртуть, меркурбисацетофенон, меркурбисметилэтилкетон и меркурбисметилбутилкетон. Из последних двух соединений и галогенидов ртути получены соответствующие галогенмеркуркетоны.

Как известно, присоединение солей ртути в щелочной среде к этилену приводит к получению только этанолмеркургидроксида, в дальнейшем не вступающего в реакцию с избытком алкена. Описываемая в настоящей статье реакция между влажной окисью ртути и простыми виниловыми эфирами, дающая сразу симметричное ртутно-органическое соединение, повидимому, проходит через промежуточную стадию образования ртутноорганической гидроокиси. Если это справедливо, то найденная нами новая реакция может быть распространена и на другие ртутноорганические основания, что нами в ближайшее время будет исследовано.

Экспериментальная часть

Получение меркурбисацетальдегида. К смеси 5,4 г желтой окиси ртути, 0,2 г уксуснокислой ртути, 1 мл воды и 2 мл спирта прибавлено по каплям при встряхивании 6 г винилбутилового эфира. Окись ртути с разогреванием растворяется. Реакционная смесь еще теплой отфильтрована от следов металлической ртути, и фильтрат сильно охлажден. Выпавшие кристаллы отделены, промыты холодным спиртом, эфиром и высушены в вакуум-экссикаторе над P_2O_5 . Выход меркурбисацетальдегида 6 г (86% от теории), т. пл. 93—95° (из спирта). Меркурбисацетальдегид — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, спирте, ацетоне.

Найдено %: C 16,76; H 2,11; Hg 70,49
Hg $(CH_2CHO)_2$. Вычислено %: C 16,99; 17,01; H 2,14; 2,17; Hg 69,97

В аналогичных условиях меркурбисацетальдегид получен из винилэтилового, винилизопропилового и винилфенилового эфиров. Выходы, соответственно, 87, 90 и 81% от теоретических.

Реакция меркурбисацетальдегида с сулемой. При сливании водных растворов 0,67 г сулемы и 0,71 г меркурбисацетальдегида тотчас выпал кристаллический осадок хлормеркурацетальдегида. Выход 1,3 г. Т. пл. 129—130° (с разложением). По данным ⁽¹⁾ т. пл. 129—130°.

Получение диацетонилртути. К смеси 2,7 г желтой окиси ртути, 0,1 г уксуснокислой ртути, 3 мл спирта и 0,5 мл воды при встряхивании по каплям прибавлено 3,3 г изопропенилэтилового эфира. По растворении окиси ртути реакционная смесь отфильтрована от следов металлической ртути, и фильтрат испарен в вакууме. Выход диацетонилртути 3,8 г (98% от теоретического). Т. пл. 68° (из бензола). По данным ⁽³⁾ т. пл. 69°.

Найдено %: Hg 63,69; 63,87
Hg $(CH_2COCH_3)_2$. Вычислено %: Hg 63,74

Получение меркурбисметилэтилкетона. К смеси 2,7 г желтой окиси ртути, 0,1 г уксуснокислой ртути, 5 мл спирта и 0,5 мл воды прибавлено по каплям 3,13 г α -этилвинилэтилового эфира. Реакционная смесь встряхивалась до растворения окиси ртути, затем фильтровалась, осадок на фильтре промывался спиртом и соединенные фильтраты испарялись. Выход меркурбисметилэтилкетона 4,2 г (количественный), т. пл. 89—90° (из бензола). Меркурбисметилэтилкетон — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде и органических растворителях.

Найдено %: Hg 58,73; 58,74
Hg $(CH_2COC_2H_5)_2$. Вычислено %: Hg 58,53

Реакция ртутбисметилэтилкетона с сулемой и бромной ртутью. Раствор 0,67 г сулемы и 0,85 г ртутбисметилэтилкетона в 6 мл ацетона нагревались в течение 30 мин. После охлаждения и испарения части растворителя выпадают кристаллы хлорртутметилэтилкетона; выход 1,5 г (количественный). Т. пл. 74,5—75,5° (из бензола).

Найдено %: Hg 65,25; 65,22
 $C_2H_5COCH_2HgCl$. Вычислено %: Hg 65,34

В условиях, аналогичных предыдущему опыту, из 0,6 г ртутбисметилэтилкетона и 0,67 г бромной ртути получен бромртутметилэтилкетон; выход 1,2 г (количественный). Т. пл. 86—87,5° (из бензола).

Найдено %: Hg 57,10; 57,11
 $C_2H_5COCH_2HgBr$. Вычислено %: Hg 57,07

Получение ртутбисметилбутилкетона. Из 1,35 г окиси ртути и 2,3 г α -бутилвинилэтилового эфира в условиях, аналогичных синтезу ртутбисметилэтилкетона, получено 2,5 г ртутбисметилбутилкетона; выход 2,5 г (количественный). Т. пл. 63—63,5° (из эфира). Ртутбисметилбутилкетон — хорошо образованные кристаллы, легко растворимые в органических растворителях и трудно — в воде.

Найдено %: Hg 50,87; 50,88
 $Hg(CH_2COC_4H_9)_2$. Вычислено %: Hg 50,24

Реакция ртутбисметилбутилкетона с сулемой и бромной ртутью. Нагреванием ацетонового раствора 0,67 г сулемы и 1 г ртутбисметилбутилкетона получен с количественным выходом хлорртутметилбутилкетон. Т. пл. 64—65° (из смеси бензол — октан).

Найдено %: Hg 59,95; 59,82
 $C_4H_9COCH_2HgCl$. Вычислено %: Hg 59,87

В аналогичных условиях из 0,9 г бромной ртути и 1 г ртутбисметилбутилкетона с количественным выходом получен бромртутметилбутилкетон. Т. пл. 66,5—67,5° (из смеси бензол — октан).

Найдено %: Hg 52,70; 52,88
 $C_4H_9COCH_2HgBr$. Вычислено %: Hg 52,86

Получение ртутбисацетофенона. Смесь 1,35 г желтой окиси ртути, 0,1 г уксуснокислой ртути, 4 мл спирта, 0,5 мл воды и 2,7 г α -фенилвинилэтилового эфира встряхивали до исчезновения окиси ртути. Затем фильтровали, осадок на фильтре дважды промывали горячим хлороформом и соединенные фильтраты испаряли. Выход ртутбисацетофенона 1,1 г (50% теории). Т. пл. 168° (из дихлорэтана и толуола). По данным (4) т. пл. 168—170°.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 XII 1954

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, Изв. АН СССР, ОХН, 601 (1949). 3 А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Р. М. Хомутов, ДАН, 88, 837 (1953). 4 A. Morton, H. Renner, J. Am. Chem. Soc., 73, 3300 (1951).