

54  
А-10

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

М. Я. АЛЕЙНИКОВА

**Взаимодействие гидразонов и азинов  
с солями тяжелых металлов**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители  
чл.-корр. АН СССР профессор  
О. А. Реутов  
и канд. хим. наук А. С. Гудкова

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
1963

54  
A10

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет сообщено в газете «Вечерняя Москва».

Предварительно защита назначена на ноябрь 1963 г.

Дата отправки реферата \_\_\_\_\_ 1963 г.

Ученый секретарь канд. хим. наук Н. Б. Куплетская

232897

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

57  
A10

✓

Ранее в работах Несмеянова, Реутова и Лосевой было установлено, что гидразоны альдегидов и кетонов легко реагируют с уксуснокислой ртутью в среде воды, метанола и бензола с выделением азота, закисных солей ртути и образованием ртутноорганических соединений.

Целью данной диссертационной работы являлось исследование реакций гидразонов с солями других тяжелых металлов. Было изучено взаимодействие гидразонов с уксуснокислой медью, с хлорной и бромной медью в среде воды и метанола. Оказалось, что при этом образуются неописанные ранее комплексы альдазинов и кетазинов с полугалондной медью состава  $(R_2C=N-N=CR_2) \cdot nCuX$ , где X — Cl, Br или J, а n = 2 или 3.

Реакции протекают легко на холоде при прибавлении гидразона к водному или метанольному раствору галондной меди, причем наблюдается выделение азота и выпадение белого осадка комплекса. При проведении реакции в метаноле дополнительное количество комплекса выделяют разбавлением спиртового фильтрата водой.

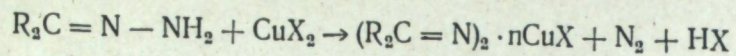
При проведении реакции с уксуснокислой медью наблюдается выделение азота и выпадение красного осадка закиси меди. Закись меди отфильтровывают и фильтрат обрабатывают водным раствором соответствующей галондной соли калия KX, где X — Cl, Br или J.

Аналогичные комплексы азинов образуются также при взаимодействии азинов альдегидов и кетонов с галондными солями меди в водной среде (в некоторых случаях — при взаимодействии альдегидов и кетонов с солями меди и гидразин-гидратом).

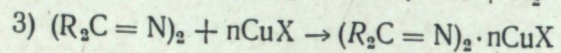
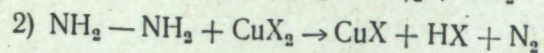
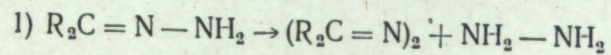
Получение комплексов азинов с полугалондной медью по указанным выше трем методам можно представить себе следующим образом:

Институт органической химии  
АН УССР  
Киев

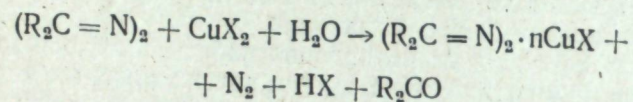
### I. Взаимодействие гидразонов с галоидной медью



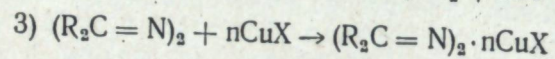
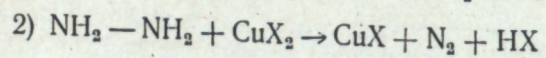
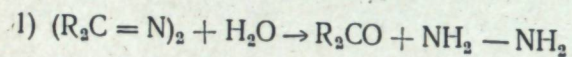
По-видимому, гидразин, образующийся в результате диспропорционирования гидразона (стадия 1), восстанавливает галоидную медь до полугалоидной (стадия 2); последняя в момент образования реагирует с азином, давая комплекс (стадия 3):



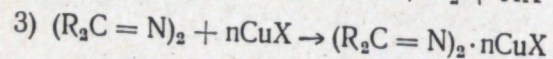
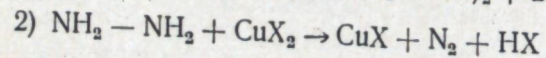
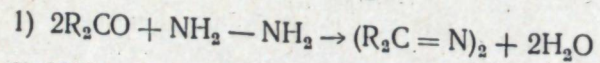
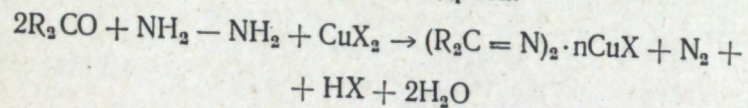
### II. Взаимодействие азинов с галоидной медью в воде:



При этой реакции гидразин, необходимый для восстановления солей двухвалентной меди, образуется при гидролизе азина:



### III. Взаимодействие галоидной меди со смесью карбонильного соединения и гидразингидрата.



Реакция I нами изучена на примере гидразонов ацетальдегида, ацетона, метилэтилкетона, изовалерьянового

альдегида, циклогексанона, циклопентанона и камфоры как в среде воды, так и в метаноле. Оказалось, что гидразоны альдегидов жирного ряда реагируют с бромной медью с образованием комплексов типа  $(R_2C = N - N = CR_2) \cdot 2CuBr$ , в то время как гидразоны кетонов жирного ряда образуют комплексы типа  $(R_2C = N - N = CR_2) \cdot 3CuBr$ .

Все осуществленные реакции с гидразонами сведены в таблицу I.

Реакция II изучена на примерах азинов циклогексанона, ацетальдегида, ацетона и метилэтилкетона. Для осуществления реакции необходимо присутствие воды, поскольку гидразин, необходимый для восстановления  $CuX_2$ , образуется в результате частичного гидролиза азина в воде.

В качестве продуктов реакции образуются те же комплексы, что и из гидразонов. Все осуществленные реакции с азинами сведены в таблицу 2.

Нами была сделана попытка осуществить прямое получение этих комплексов из азинов и полугалоидных солей меди ( $Cu_2Cl_2$ ,  $Cu_2Br_2$ ). Это удалось лишь для азина циклогексанона при нагревании исходных компонентов в метаноле.

В 1956 г. Кост и Грандберг пытались получить комплексы азинов с полухлористой медью непосредственным взаимодействием азинов с  $Cu_2Cl_2$ . Это удалось сделать только в случае азина циклогексанона.

Изучив обстоятельно реакцию азинов с полугалоидной медью, мы убедились также в ее непригодности как общего метода получения комплексов рассматриваемого типа. При прямом взаимодействии азинов с полугалоидной медью комплексы образуются: 1) с малыми выходами, так как реакция идет при нагревании, а в этих условиях происходит распад образующихся веществ; 2) получаемые комплексы сильно загрязнены и с трудом поддаются очистке.

Реакция III нами изучена на примерах ацетальдегида, ацетона, метилэтилкетона и циклогексанона. Во всех случаях с бромной медью в среде метанола образуются комплексы азинов типа  $(R_2C = N - N = CR_2) \cdot 2CuBr$ .

Полученные в данной работе комплексы азинов с полугалоидными солями меди, представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые с разложением в аммиаке (с образованием аммиачного комплекса меди) и разбавленной соляной кислоте. Эти вещества, как правило, не растворимы в обычных органических растворителях и воде. Для анализа вещества перекристаллизовывают из горячей

Таблица 1

Исходный гидразон	Продукты реакции с $\text{CuBr}_2$		Продукты реакции с $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Продукты реакции с $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
	в $\text{CH}_3\text{OH}$	в $\text{H}_2\text{O}$	в $\text{CH}_3\text{OH}$	в $\text{H}_2\text{O}$	в $\text{CH}_3\text{OH}$	в $\text{H}_2\text{O}$
	Гидразон ацетальдегида	$\text{A}^* \cdot 2\text{CuBr}$	$\text{A} \cdot 2\text{CuBr}$	—	$\text{A} \cdot 2\text{CuCl}$	—
Гидразон ацетона	$\text{A} \cdot 3\text{CuBr}$	$\text{A} \cdot 3\text{CuBr}$	$\text{A} \cdot 3\text{CuCl}$	$\text{A} \cdot 2\text{CuCl}$	$\text{A} \cdot 3\text{CuBr}$	$\text{A} \cdot 3\text{CuBr}$
Гидразон метилэтилкетона	$\text{A} \cdot 3\text{CuBr}$	$\text{A} \cdot 3\text{CuBr}$	$\text{A} \cdot 3\text{CuCl}$	—	—	$\text{A} \cdot 3\text{CuBr}$ $\text{A} \cdot 3\text{CuJ}$
Гидразон изовалерьянового альдегида	$\text{A} \cdot 2\text{CuBr}$	Масло	$\text{A} \cdot 2\text{CuCl}$	$\text{A} \cdot 2\text{CuCl}$	Масло	—
Гидразон циклогексанона	$\text{A} \cdot 2\text{CuBr}$	$\text{A} \cdot 2\text{CuBr}$	$\text{A} \cdot 3\text{CuCl}$	$\text{A} \cdot 2\text{CuCl}$	$\text{A} \cdot 3\text{CuCl}$	—
Гидразон циклопентанона	$\text{A} \cdot 2\text{CuBr}$	$\text{A} \cdot 2\text{CuBr}$	—	$\text{A} \cdot 2\text{CuCl}$	$\text{A} \cdot 2\text{CuBr}$	$\text{A} \cdot 2\text{CuBr}$
Гидразон камфоры	$\text{Г}^{**} \cdot 2\text{CuBr}$	—	—	—	$\text{Г} \cdot 2\text{CuBr}$ $\text{Г} \cdot 2\text{CuJ}$	$\text{Г} \cdot 2\text{CuBr}$ $\text{Г} \cdot 2\text{CuJ}$

\* А — азин

\*\* Г — гидразон

Таблица 2

Исходный азин $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CR}_2$	Исходная $\text{CuX}_2$	Образующийся комплекс	Т. пл., °С	Выход %
Азин ацетальдегида	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuBr}_2$	$\text{A}^* \cdot 2\text{CuCl}$ $\text{A} \cdot 2\text{CuBr}$	154 187	32 35
Азин ацетона	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuBr}_2$ $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ а) $\text{KBr}$ б) $\text{KJ}$	$\text{A} \cdot 2\text{CuCl}$ $\text{A} \cdot 3\text{CuBr}$ $\text{A} \cdot 2\text{CuBr}$ $\text{A} \cdot 2\text{CuJ}$	151 235 (разл.) 200 (разл.) 220 (разл.)	45 45 42,5
Азин метилэтилкетона	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuBr}_2$	$\text{A} \cdot 3\text{CuCl}$ $\text{A} \cdot 3\text{CuBr}$	128 206 (разл.)	50,5 45,5
Азин циклогексанона	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ а) $\text{KBr}$ б) $\text{KJ}$	$\text{A} \cdot 3\text{CuBr}$ $\text{A} \cdot 2\text{CuJ}$	206 (разл.) 200 (разл.)	43 60
Азин циклогексанона	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuBr}_2$	$\text{A} \cdot \text{CuCl}$ $\text{A} \cdot 2\text{CuBr}$	164 (разл.) 225 (разл.)	90 61
Азин циклогексанона	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ а) $\text{KCl}$ б) $\text{KBr}$ в) $\text{KJ}$	$\text{A} \cdot 2\text{CuCl}$ $\text{A} \cdot 2\text{CuBr}$ $\text{A} \cdot 2\text{CuJ}$	180 (разл.) 225 (разл.) 220 (разл.)	—
Азин циклогексанона	$\text{CuBr}$	$\text{A} \cdot 2\text{CuBr}$	225 (разл.)	14,5

\* А — азин

смеси метанола и водного раствора соответствующей галогенидной соли калия или натрия.

Комплексы азинов с полугалогенидной медью устойчивы на воздухе в сухом состоянии, а во влажном состоянии быстро окисляются с выделением соли двухвалентной меди.

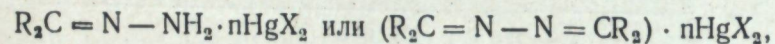
Комплексы с полухлористой медью обычно менее устойчивы, чем комплексы с полубромистой медью.

Комплексы азинов с уксуснокислой закисной медью существуют лишь в растворе, который очень неустойчив и разлагается в течение нескольких минут с выделением закиси меди.

Указанные вещества плавятся с разложением.

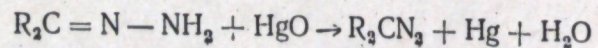
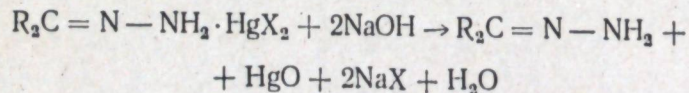
Строение комплексов азинов с полугалогенидной медью установлено на основании данных анализов и путем разложения при нагревании с 10%-ной щелочью до закиси меди и соответствующего азина.

Далее нами были исследованы реакции вышеуказанных гидразонов и азинов с галогенидами двухвалентной ртути. Было найдено, что гидразоны и азины взаимодействуют с хлорной и бромной ртутью, образуя соответствующие комплексы общего состава:



где X — Cl, Br, а n = 1 или 2.

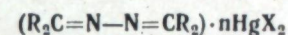
Реакции гидразонов с галогенидами двухвалентной ртути проводили в эфире, а реакции азинов — в спирте или воде путем прибавления по каплям при перемешивании раствора гидразона или азина к раствору галогенидной ртути. Обычно комплекс выпадает тотчас из раствора в виде белого кристаллического осадка. Выход 80—90%. Комплексы гидразонов с галогенидной ртутью — белые кристаллические вещества, быстро разлагающиеся на влажном воздухе. Строение веществ доказано разложением спиртовой щелочью. При этом выделяется черный осадок металлической ртути. Это можно объяснить тем, что выделяющийся при разложении комплекса гидразон взаимодействует с образовавшейся окисью ртути по следующему уравнению



Комплексы азинов с галогенидной ртутью — также кристаллические вещества, более устойчивые и более растворимые в обычных органических растворителях, чем комплексы гидразонов. При разложении их спиртовой щелочью выделены азины и желтая окись ртути.

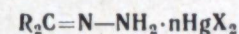
Полученные комплексы приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3



Исходный азин	X	n	Т. пл., °C	Выход %
Азин ацетальдегида . . . . .	Cl	2	120 с разл.	75,5
» » . . . . .	Br	2	160 с разл.	95
Азин ацетона . . . . .	Cl	1	54—56	92
» » . . . . .	Br	1	78—80	75,4
Азин метилэтилкетона . . . . .	Cl	2	62—63	85,5
» » . . . . .	Br	2	67—69	89
Азин циклогексанона . . . . .	Cl	1	~100 с разл.	92,6
» » . . . . .	Br	1	135—136	90
Азин циклопентанона . . . . .	Cl	1	94—95	72
» » . . . . .	Br	1	108—109	60
Азин камфоры . . . . .	Cl	2	167—168	96,5
» » . . . . .	Br	2	155—157	74

Таблица 4



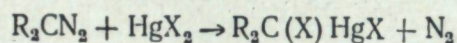
Исходный гидразон	X	n	Т. пл., °C	Выход %
Гидразон ацетальдегида . . . . .	Cl	1	124—125 с разл.	82
» » . . . . .	Br	1	110—112	78
Гидразон ацетона . . . . .	Cl	2	149—152	87,5
» » . . . . .	Br	2	118—120	94
Гидразон метилэтилкетона . . . . .	Cl	2	161—163	92,5
» » . . . . .	Br	2	122—126	88,6
Гидразон циклогексанона . . . . .	Cl	1	154—157	85,5
» » . . . . .	Br	1	157—158	89,5
Гидразон циклопентанона . . . . .	Cl	1	138—140	59,6
» » . . . . .	Br	1	96—97	65
Гидразон камфоры . . . . .	Cl	1	145—147	82
» » . . . . .	Br	1	95—96	76
Гидразон камфорхинона . . . . .	Cl	2	124—125	59
» » . . . . .	Br	2	154—155	43,5
Гидразон ацетофенона . . . . .	Cl	1	110—113	94
» » . . . . .	Br	1	117—119	86

Нам удалось применить полученные комплексы гидразонов с галогенидами ртути для синтеза ртутноорганических соединений. При окислении комплексов гидразонов с солями ртути желтой окисью ртути в среде эфира и метанола образуются различные типы ртутноорганических соединений. В эфире образуются или неопределенные ртутноорганические соединения с атомом ртути у двойной связи  $-\text{C}=\text{C}-\text{HgX}$ ,

или оксимеркурпроизводные  $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{HgX}$ , или  $\alpha$ -галоидалкильные производные ртути  $\text{RR}'\text{C}(\text{X})\text{HgX}$ ; в метаноле образуются  $\alpha$ -меркурированные смешанные эфиры  $\text{RR}'\text{C}(\text{OCH}_3)\text{HgX}$ .

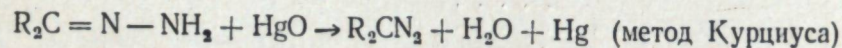
При обсуждении механизма этих реакций необходимо иметь в виду следующее.

Известно, во-первых, как впервые показали Хеллерман и Ньюмен, что алифатические диазосоединения реагируют с галогенидами ртути, образуя  $\alpha$ -галоидалкильные производные ртути:

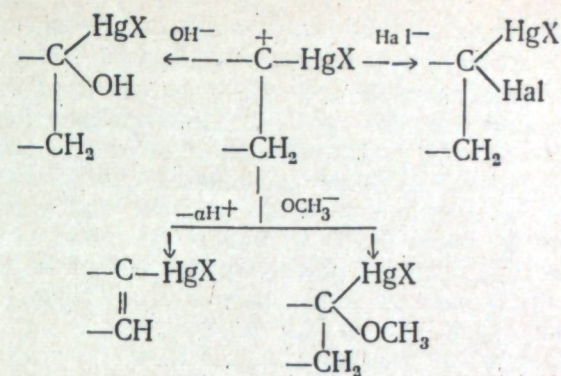
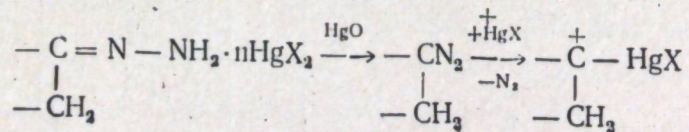


Во-вторых, подобного типа ртутноорганические соединения получены ранее Несмеяновым, Реутовым, Лосевой при взаимодействии гидразонов с уксуснокислой ртутью в различных средах. Авторы предположили промежуточное образование в этих реакциях диазосоединений, в результате распада которых по освободившимся валентностям присоединяется уксуснокислая ртуть.

В-третьих, окисление гидразонов свежесажженной желтой окисью ртути ведет к получению алифатических диазосоединений по схеме:



В реакциях окисления комплексов гидразонов окисью ртути, по всей вероятности, промежуточно образуются диазосоединения, а затем, с вылетом азота, по освободившимся валентностям присоединяется галогидная соль ртути. Общую схему реакции можно представить следующим образом:



В качестве исходных объектов были взяты гидразоны жирного (ацетальдегид, ацетон, метилэтилкетон), алициклического (циклогексанон, циклопентанон, камфора, камфорхинон) и жирноароматического (бензил, ацетофенон) рядов.

Проведение этих реакций было интересным с точки зрения изучения механизма реакций диазосоединений с солями ртути. С этой же целью нами было предпринято на примерах камфорхинона, бензила и ацетофенона сравнительное изучение следующих реакций в среде эфира и метанола:

- 1) взаимодействие индивидуальных монодиазосоединений указанных кетонов с солями ртути;
- 2) взаимодействие соответствующих моногидразонов с ацетатом ртути;
- 3) окисление комплексов моногидразонов с солями ртути желтой окисью ртути.

К сожалению, оказалось невозможным проведение подобным образом сравнительных синтезов на примерах диазокамфана, диазоциклогексана и диазоциклопентана ввиду исключительно трудной доступности и малой устойчивости этих соединений.

Необходимо отметить, что диазоалифатический метод синтеза ртутноорганических соединений изучен лишь на немногочисленных примерах Несмеяновым с сотрудниками, а также Хеллерманом и Ньюменом. Трудная доступность в чистом виде и малая устойчивость жирных диазосоединений ограничивает препаративные возможности этого метода.

Синтез  $\alpha$ -замещенных производных ртути, а также неопределенных ртутноорганических соединений из гидразонов и комплексов гидразонов представляет интерес, поскольку гидразоны алифатических альдегидов и кетонов — легко доступный класс соединений, а комплексы гидразонов с га-

логенидами ртути получают просто, с хорошими выходами (80—90%), достаточно устойчивы при хранении.

Внешние реакция окисления комплексов гидразонов протекает одинаково во всех случаях. При прибавлении избытка желтой окиси ртути к суспензии комплекса гидразона в эфире или метаноле энергично выделяется азот, черный осадок металлической ртути или белый осадок одновалентной галлоидной соли ртути. Для ускорения реакции смесь иногда подогревают на водяной бане. После 2—4-часового перемешивания прекращается выделение азота. Отфильтровывают от избытка ртути. По испарении растворителя получают ртутноорганические соединения. Выходы составляют 20—60%, считая на взятый в реакцию комплекс гидразона.

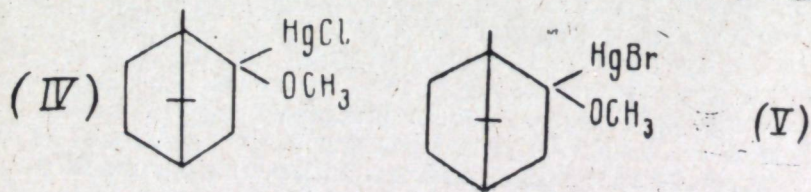
Ниже приводятся полученные результаты на примерах отдельных гидразонов.

1) Взаимодействие комплекса гидразона ацетальдегида с окисью ртути изучено в среде эфира и метанола. В обоих случаях в качестве основного продукта реакции образуется 1-хлор-1-хлормеркурэтан с выходом 16—18%. Т. пл. 100—102°. Вещество медленно разлагается щелочью с выделением металлической ртути.

2) При окислении комплексов гидразона ацетона с хлорной и бромной ртутью в эфире получены 2-хлор-2-(хлормеркур) пропан (II) с т. пл. 90—91°  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl})\text{HgCl}$  и 2-бром-2-(броммеркур) пропан (III) с т. пл. 68—70°  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\text{HgBr}$ . Выходы 63 и 28% соответственно. Вещества не разлагаются щелочью и аммиаком. Строение (II) доказано разложением концентрированной соляной кислотой, при котором образуется хлористый изопропил.

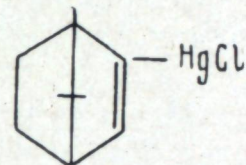
3) Взаимодействие комплексов гидразона камфоры с окисью ртути изучено в среде эфира и метанола, причем образуются различные продукты реакции.

а) В среде метанола с выходом 60 и 53% получены  $\alpha$ -(хлормеркурборнил) метиловый эфир (IV) с т. пл. 124—125° и  $\alpha$ -(броммеркурборнил) метиловый эфир (V) с т. пл. 76—78°.

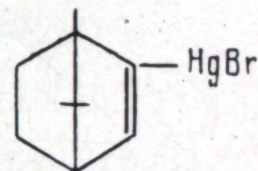


Оба соединения не разлагаются спиртовой щелочью, хотя, как известно,  $\alpha$ -замещенные ртутноорганические соединения («хеллермановские» продукты) разлагаются щелочами с выделением металлической ртути и соответствующего карбонильного соединения. При разложении IV и V концентрированной соляной кислотой при нагревании образуется хлористый борнил и сулема.

б) В среде эфира образуются непредельные ртутноорганические соединения 2-хлормеркурборнилен — 2 (VI)

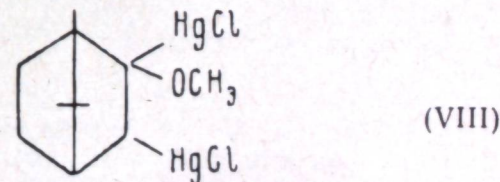


и 2-броммеркурборнилен-2 (VII)



с выходом 55% с т. пл. 133—134° и 111—112° соответственно. Эти вещества не разлагаются спиртовой щелочью, постепенно обесцвечивают на холоду 3%-ный раствор перманганата калия. Концентрированная соляная кислота разлагает VI и VII с образованием хлористого борнила. Наличие двойной связи подтверждено спектральным анализом (ИК-спектры).

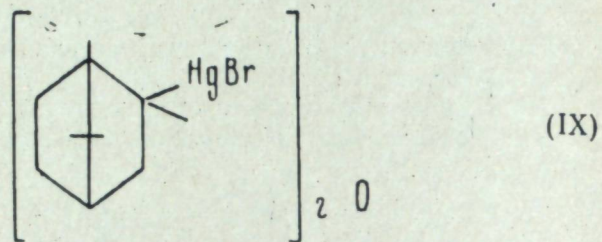
Строение VI доказано также присоединением уксуснокислой ртути по двойной связи в среде метанола. При этом получен 2,3-дихлормеркур-2-метоксикамфан



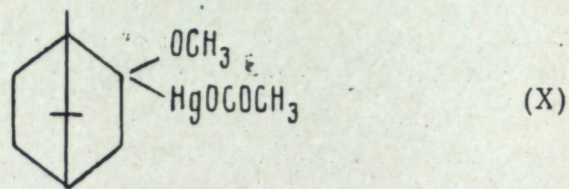
с 66,5%-ным выходом. Вещество разлагается, не плавясь, выше 210°. VIII не разлагается щелочами, не обесцвечивает раствор перманганата калия.



4) При взаимодействии гидразона камфоры с уксуснокислой ртутью в эфире образуется после перевода в бромид  $\alpha\alpha'$ -диброммеркур-диборниловый эфир



Выход 47%. Т. пл. 137—139°. Реакцией гидразона камфоры с уксуснокислой ртутью в среде метанола получен  $\alpha$ -(ацетоксимеркурборнил) метиловый эфир.



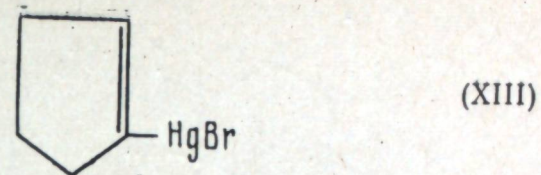
в виде масла с выходом 78%. Обработка (X) водными растворами хлористого и бромистого калия приводит к получению  $\alpha$ -(хлормеркурборнил) метилового эфира (IV) и  $\alpha$ -(броммеркурборнил) метилового эфира (V). Выход 55%.

5) Аналогично окислению комплексов гидразона камфоры в эфире протекает окисление желтой окисью ртути комплексов гидразона циклогексанона с галогенидами ртути. С выходом 22% образуются 1-хлормеркурциклогексен-1 (XI) и 1-броммеркурциклогексен-1 (XII). Т. пл. 190—193° и 174—176° соответственно.

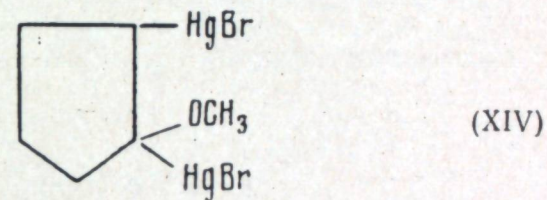
Полученные вещества идентичны с описанными в литературе.

При окислении комплексов гидразона циклогексанона в среде метанола во всех случаях получается азин циклогексанона как основной продукт реакции.

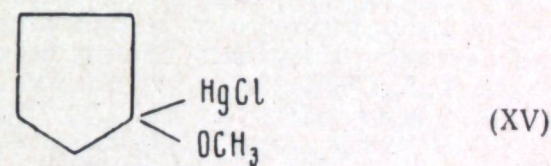
6) Окисление комплексов гидразона циклопентанона с галогенидами ртути изучено в среде эфира или метанола. В эфире с выходом 36% образуется устойчивое соединение с двойной связью 1-броммеркурциклопентен-1



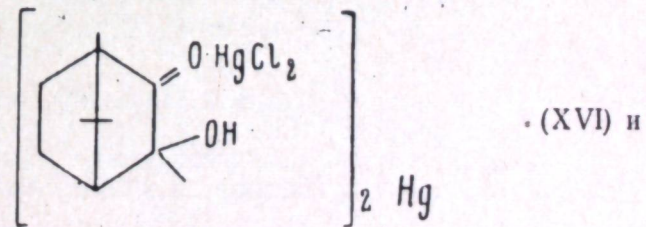
Т. пл. 182—184° с разл. Вещество не разлагается щелочью, восстанавливает на холоду водный раствор перманганата калия. Строение XIII доказано присоединением уксуснокислой ртути по двойной связи в среде метанола. После перевода в бромид образуется 1-метокси-1,2-диброммеркурциклопентан. Выход 42%. Т. пл. 101—103°.

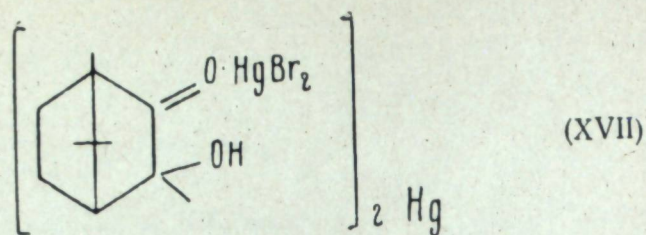


При окислении комплекса гидразона циклопентанона с хлорной ртутью в метаноле получен  $\alpha$ -(хлормеркурциклопентил) метиловый эфир, идентичный с описанным в литературе. Выход 29%.



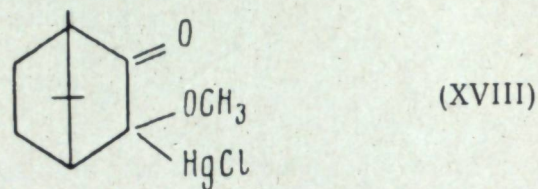
7) Взаимодействие комплексов моногидразона камфорхинона с окисью ртути в эфире приводит к получению комплексов с хлорной или бромной ртутью ди-(2-оксо-3-оксиборнил) ртути с выходами 39 и 36%, соответственно





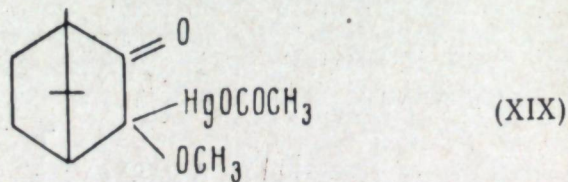
Т. пл. 141—142° и 121—123° с разл. соответственно. XVI и XVII разлагаются спиртовой щелочью с выделением металлической ртути. Комплексное строение веществ подтверждается тем, что они разлагаются сероводородом без предварительного разложения соляной кислотой.

При проведении реакции в метаноле образуется 3-(метокси-3-хлормеркур) камфора



с выходом 53,5%. XVIII не разлагается щелочью.

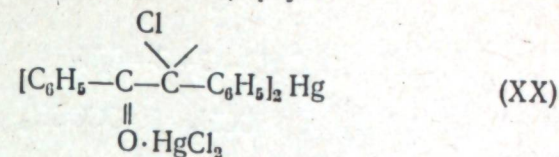
8) Взаимодействием диазокамфоры с хлорной и бромной ртутью в эфире получены те же продукты XVI и XVII, что и при окислении комплексов моногидразона камфорхинона в эфире. Выход 45%. Реакцией диазокамфоры с хлорной ртутью в метаноле получен XVIII с выходом 47%. При взаимодействии диазокамфоры с уксуснокислой ртутью в метаноле образуется 3-(метокси-3-ацетоксимеркур) камфора



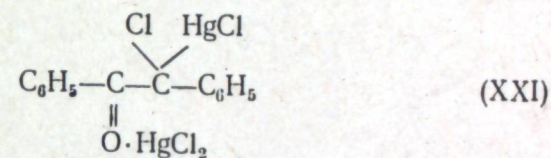
в виде густого масла. Обработкой XIX водным раствором хлористого калия получен XVIII.

9) Реакция фенолбензоилдиазометана (азибензила) с хлорной и бромной ртутью изучена в среде эфира и метано-

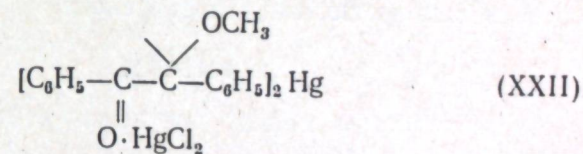
ла. В эфире с выходом 50% получен комплекс с хлорной ртутью ди-(бензоилфенил-хлорметил) ртути



Т. пл. 96—99° с разл. Вещество разлагается щелочью с выделением сначала окиси ртути, затем металлической ртути, разлагается сероводородом без предварительного нагревания с соляной кислотой, что подтверждает комплексное строение вещества. XX ассиметризовано нагреванием с сулемой, что приводит к комплексу с хлорной ртутью бензоилфенил-хлорхлормеркурметана

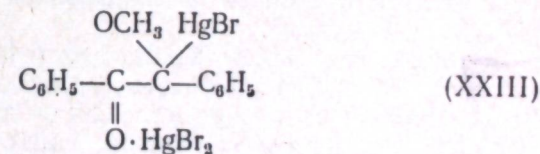


Строение XX доказано разложением концентрированной соляной кислотой, при котором получен бензил. При взаимодействии азибензила с хлорной ртутью в метаноле (при эквимолекулярном соотношении реагентов) образуется комплекс с хлорной ртутью ди-(бензоилфенилметоксиметил) ртути

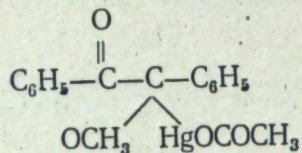


Выход 28%. Т. пл. 82—84°.

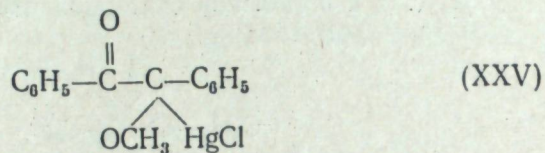
Вещество разлагается щелочью и сероводородом без предварительного нагревания с соляной кислотой. При проведении реакции азибензила с 100% избытком бромной ртути получается несимметричное соединение — комплекс с бромной ртутью бензоилфенилметоксидиброммеркурметана.



с выходом 53%. Т. пл. 146—148°.



Азобензил взаимодействует с уксуснокислой ртутью в метаноле с образованием ртутноорганического соединения бензоилфенилметоксиацетоксимеркурметана с выходом 70,5% (XXIV), идентифицированного в виде хлорида — бензоилфенилметоксихлормеркурметана.



Выход 42,5%. Т. пл. 67—69°. (XXIV) и (XXV) разлагаются щелочью с выделением металлической ртути, но не разлагаются сероводородом без предварительного нагревания с соляной кислотой.

10) Окисление комплексов гидразона ацетофенона окисью ртути в эфире и метаноле, а также взаимодействие фенилметилдiazометана с галоидными солями ртути приводит к выделению азина ацетофенона.

#### ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы получения комплексов азинов с полугалондной медью:

а) взаимодействием гидразонов с солями двухвалентной меди в среде спирта и воды;

б) взаимодействием азинов с солями двухвалентной меди в среде воды;

в) взаимодействием карбонильных соединений с гидразингидратом в присутствии солей меди.

2. Получены комплексы гидразонов и азинов с солями двухвалентной ртути.

3. Разработан метод синтеза ртутноорганических соединений через комплексы гидразонов с галоидными солями ртути. Реакция изучена на примере комплексов гидразонов следующих альдегидов и кетонов: ацетальдегида, ацетона,

метилэтилкетона, циклогексанола, циклопентанола, камфоры, камфорхинона, бензила, ацетофенона.

4. Проведено сравнительное исследование синтеза ртутноорганических соединений на примере бензила и камфорхинона тремя методами: диазоалифатическим методом, взаимодействием гидразонов с уксуснокислой ртутью и методом окисления комплексов гидразонов окисью ртути.

5. С помощью разработанных методов синтеза получено 22 новых ртутноорганических соединения и свыше 40 новых комплексных соединений.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ СТАТЬЯХ:

- Реутов О. А., Гудкова А. С., Алейникова М. Я., Харитоновна М. Л., «Изв. АН СССР», ОХН, 1962, № 3, стр. 539.  
Гудкова А. С., Реутов О. А., Алейникова М. Я. и Харитоновна М. Л. «ДАН, СССР», 143, № 5, 1098, 1962.  
Гудкова А. С., Реутов О. А., Алейникова М. Я. «Изв. АН СССР», ОХН, 1962, № 8, стр. 1382.  
Гудкова А. С., Алейникова М. Я., Харитоновна М. Л., Реутов О. А. «Изв. АН СССР», ОХН, 1962, № 8, стр. 1496.

Сдано в набор 16/VII 1963 г. Объем 0,25 п. л. Л-32041 от 14/IX 1963 г.  
Тираж 200 экз. Зак. 619

Издательство Московского университета. Москва, Ленинские горы  
Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы

21