

ТРАНСМЕТАЛЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕНТАФТОРФЕНИЛРТУТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОРГАНИЛМАГНИЙБРОМИДОВ

© 2019 г. В. В. Бардин*

Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева 9, Новосибирск, 630090 Россия
*e-mail: bardin@nioch.nsc.ru

Поступило в Редакцию 1 ноября 2018 г.

После доработки 14 ноября 2018 г.

Принято к печати 4 июня 2019 г.

Изучены реакции производных пентафторфенилртути с магнийорганическими соединениями. Показано, что при взаимодействии хлорида пентафторфенилртути с RMgBr ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$), кроме ожидаемого продукта $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgR}$, образуются дифенил- и диэтилртуть или хлорид фенилртути. Полученные результаты объясняются трансметаллированием $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgR}$ реактивом Гриньяра и реакцией образовавшегося $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgX}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{C}_6\text{F}_5$) с хлоридом пентафторфенилртути. Трансметаллирование $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$ органилмагниибромидами приводит к образованию $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgX}$ и R_2Hg .

Ключевые слова: трансметаллирование, ди(пентафторфенил)ртуть, диэтилртуть, дифенилртуть, этилмагниибромид, фенилмагниибромид

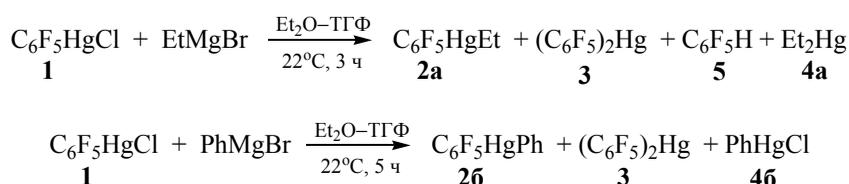
DOI: 10.1134/S0044460X19070096

Одним из способов получения несимметричных органических производных ртути R^1HgR^2 является замещение галогена X в производных R^1HgX действием нуклеофила R^2MgX . Так, взаимодействием хлорида изобутилртути с RMgBr ($\text{R} = \text{Alk}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{CH}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{Cl}_5$) [1] синтезирована серия несимметричных производных $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{HgR}$ (выход 50–80%) и соединения R^1HgR^2 ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}$). Причем последние получили двумя путями: реакциями R^1MgBr с R^2HgBr и R^1HgBr с R^2MgBr [2]. В синтезе полифторированных ароматических соединений ртути Ar_fHgR используется реакция RHgX ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) с нуклеофилами Ar_fM ($\text{Ar}_f = \text{C}_6\text{F}_5, 2,3,4,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{MgX}$) [3–6]. Этот метод имеет ряд недостатков, связанных с низкой нуклеофильностью Ar_fM и их термической неустойчивостью.

В данной работе проведена попытка реализации альтернативного подхода к получению производных ртути Ar_fHgR на примере реакции хлорида пентафторфенилртути **1** с магнийорганическими соединениями. В результате реакции с EtMgBr , кроме ожидаемого продукта – пентафторфенил(этил)ртути **2a**, неожиданно получили также смесь ди(пентафторфенил)ртути **3**, диэтилртути **4a** и пентафторбензола **5** (схема 1). Близкая по составу смесь была получена и в результате реакции соединения **1** с PhMgBr .

Увеличение продолжительности реакции с 3 до 19 ч ($\text{R} = \text{Et}$) не привело к конверсии пентафторфенил(этил)ртути **2a** в соединения **3** и **4a**, что исключает образование последних симметризацией арилалкилртути **2a**. Вероятно, имеет место

Схема 1.



b. R = Ph. Реакцию проводили аналогично, используя 182 мг (0.45 ммоль) соединения **1** в 1 мл ТГФ и 0.51 М. раствор PhMgBr в диэтиловом эфире (1.0 мл, 0.51 ммоль); время реакции – 3 ч. Согласно данным ЯМР ^{19}F и ^{199}Hg , была получена смесь соединений **2б** (0.31 ммоль), **3** (0.09 ммоль) и **4в** (0.10 ммоль).

Реакция пентафторфенил(этил)ртути 2а с EtMgBr. К перемешиваемому раствору соединения **2а** (225 мг, 0.56 ммоль) в 2 мл диэтилового эфира прибавляли 0.54 М. раствор EtMgBr в эфире (1.2 мл, 0.64 ммоль). Полученный раствор выдерживали при 22°C в течение 5 ч. Согласно данным ЯМР ^{19}F и ^{199}Hg , была получена смесь соединений **2а** (0.09 ммоль), **6** (0.34 ммоль), **7** (0.10 ммоль) и **4а** (0.40 ммоль). К полученному раствору прибавляли 1 мл 5%-ной HCl, органическую фазу отделяли и сушили MgSO_4 . Раствор содержал $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgEt}$ (0.09 ммоль) и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.33 ммоль) (ЯМР ^{19}F).

Реакция пентафторфенил(фенил)ртути 2б с PhMgBr. К перемешиваемому раствору соединения **2б** (213 мг, 0.47 ммоль) в 1.5 мл диэтилового эфира прибавляли 0.51 М. раствор PhMgBr в диэтиловом эфире (1 мл, 0.51 ммоль). Полученный раствор выдерживали при 22°C в течение 3 ч. Согласно данным ЯМР ^{19}F и ^{199}Hg , была получена смесь соединений **2б** (0.18 ммоль), **6** (0.19 ммоль), **7** (0.09 ммоль) и **4б** (0.52 ммоль). К полученному раствору прибавляли 1 мл 5%-ной HCl, органическую фазу отделяли и сушили MgSO_4 . Раствор содержал $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgPh}$ (0.16 ммоль) и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.28 ммоль) (ЯМР ^{19}F).

Конкурентные реакции пентафторфенил(этил)ртути 2а и пентафторфенил(фенил)ртути 2б с EtMgBr. К перемешиваемому раствору соединений **2а** (175 мг, 0.43 ммоль) и **2б** (177 мг, 0.40 ммоль) в 2.5 мл диэтилового эфира прибавляли 0.54 М. раствор EtMgBr в диэтиловом эфире (1.0 мл, 0.54 ммоль). Полученную смесь выдерживали при 22°C в течение 18 ч. Согласно данным ЯМР ^{19}F , была получена смесь соединений **2а**, **6**, **7** и **5** (10:5:1:1). К раствору прибавляли 1 мл 5%-ной HCl, органическую фазу отделяли и сушили MgSO_4 . Раствор содержал $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgEt}$ (0.40 ммоль) и пентафторбензол (0.32 ммоль) (ЯМР ^{19}F).

Реакция бис(пентафторфенил)ртути 3 с RMgBr.
a. R = Et. Реакцию соединения **3** (146 мг, 0.27 ммоль) в 1 мл диэтилового эфира с 0.54 М. раствором EtMgBr в диэтиловом эфире (1.0 мл, 0.54 ммоль) проводили аналогично; время реакции – 3 ч.

Получили смесь соединений **2а** (0.08 ммоль), **6** (0.57 ммоль), **7** (0.15 ммоль) и **4а** (0.35 ммоль). После гидролиза получили соединения **2а** (0.08 ммоль) и **5** (0.42 ммоль) (ЯМР ^{19}F). Наличие соединения **4а** не проверяли.

b. R = Ph. Реакцию проводили аналогично, используя раствор 144 мг (0.27 ммоль) соединения **3** в 1 мл диэтилового эфира и 0.51 М. раствор PhMgBr в диэтиловом эфире (1.0 мл, 0.51 ммоль); время реакции – 3 ч. Получили смесь соединений **2б** (0.14 ммоль), **6** (0.20 ммоль), **7** (0.06 ммоль) и **4б** (0.09 ммоль). После выдерживания полученной смеси в течение 48 ч и последующего гидролиза анализ смеси методом ЯМР ^{19}F показал наличие соединений **2б** (0.14 ммоль) и **5** (0.27 ммоль). Наличие соединения **4б** не проверяли.

Автор выражает благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных измерений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steinborn D., Taube R., Radeaglia R., Hoebold W. // J. Organomet. Chem. 1981. Vol. 210. N 2. P. 139. doi 10.1016/S0022-328X(00)82227-5
2. Kharasch M.S., Marker R. // J. Am. Chem. Soc. 1926. Vol. 48. N 12. P. 3130. doi 10.1021/ja01691a018
3. Chambers R.D., Coates G.E., Livingstone J.G., Musgrave W.K.R. // J. Chem. Soc. 1962. N 11. P. 4367. doi 10.1039/JR9620004367
4. Burdon J., Coe P.L., Fulton M., Tatlow J.C. // J. Chem. Soc. 1964. N 8. P. 2673. doi 10.1039/JR9640002673
5. Brooke G.M., Chambers R.D., Heyes J., Musgrave W.K.R. // J. Chem. Soc. 1964. N 2. P. 729. doi 10.1039/JR9640000729
6. Bardin V.V. // Magn. Res. Chem. 2018. Vol. 56. N 11. P. 1124. doi 10.1002/mrc.4755
7. Evans D.F., Khan M.S. // J. Chem. Soc. 1967A. N 10. P. 1643. doi 10.1039/J19670001643
8. Пушикина Л.Н., Степанов А.П., Жуков В.С., Наумов А.Д. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. № 3. С. 586.
9. Pushkina L.N., Stepanov A.P., Zhukov V.S., Naumov A.D. // Org. Magn. Res. 1972. Vol. 4. N 5. P. 607. doi 10.1002/mrc.1270040503
10. Nöth H., Wrackmeyer B. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds. Berlin: Springer, 1978. P. 129.

Transmetalation of Pentafluorophenylmercury Derivative with Organylmagnesium Bromide

V. V. Bardin*

*N. N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Lavrentieva 9, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: bardin@nioch.nsc.ru*

Received November 1, 2018; revised November 14, 2018; accepted June 4, 2019

The reactions of pentafluorophenylmercury derivatives with organomagnesium compounds were studied. The interaction of pentafluorophenylmercury chloride with RMgBr ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$), besides the expected product $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgR}$, afforded diphenyl- and diethylmercury or phenylmercury chloride. The results obtained are explained by the transmetalation of $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgR}$ with the Grignard reagent and the reaction of the resulting $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgX}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{C}_6\text{F}_5$) with pentafluorophenylmercury chloride. Transmetalation of $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$ with organylmagnesium bromides led to the formation of $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgX}$ and R_2Hg .

Keywords: transmetalation, bis(pentafluorophenyl)mercury, diethylmercury, diphenylmercury, ethylmagnesium bromide, phenylmagnesium bromide