

Успехи в области методов синтеза органических соединений ртути

В.И.Боев, А.И.Москаленко, А.М.Боев

Липецкий государственный педагогический институт
398020 Липецк, ул. В.И.Ленина, 42, факс (0742) 24–1536

Обобщены и систематизированы новые данные по методам получения и практическому применению органических соединений ртути.

Библиография — 180 ссылок.

Оглавление

I. Введение	874
II. Внедрение атома ртути по связи C—Hal	874
III. Замещение на ртуть атомов других металлов и функциональных групп	875
IV. Присоединение солей ртути по связи C=C	880
V. Присоединение солей ртути по связи C≡C	886
VI. Меркурирование ароматических соединений	889
VII. Меркурирование СН-кислот	893
VIII. Меркурирование ртутьорганическими солями и гидроскидами	895
IX. Прочие методы синтеза РОС	896
X. Заключение	898

I. Введение

Химия органических соединений ртути — одна из наиболее обширных и хорошо изученных областей металлоорганической химии.^{1–7} Ртутьорганические соединения (РОС) оказались удобными объектами для решения ряда фундаментальных вопросов теоретической органической химии,^{8,9} они также имеют важное практическое значение, в частности, в органическом синтезе.^{3,7,10–12}

Оригинальные работы, опубликованные до 1980 г., систематизированы в обзорах^{4,5,9} и монографиях^{1–3,6–8}, однако за последние 15 лет появилось много новых работ по синтезу РОС. Некоторые сведения по определенным аспектам химии РОС за указанный период обобщены в обзорах^{10–12} и диссертациях^{13–17}. В данном обзоре систематизированы и критически рассмотрены новые наиболее существенные, с нашей точки зрения, литературные данные по методам синтеза и применению РОС.

В.И.Боев. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии ЛГПИ. Телефон (0742) 24–2433.

Область научных интересов: синтез, строение и реакционная способность металлоорганических соединений.

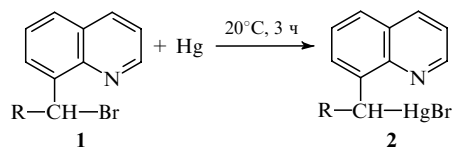
А.И.Москаленко. Кандидат химических наук, доцент той же кафедры. Область научных интересов: синтез и свойства металлоорганических гетероциклических органических соединений.

А.М.Боев. Ассистент той же кафедры. Область научных интересов: синтез и свойства элементоорганических производных аренциклопентадиенильных комплексов железа.

Дата поступления 17 апреля 1996 г.

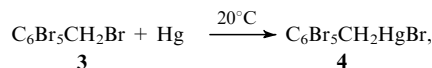
II. Внедрение атома ртути по связи C—Hal

Метод получения РОС внедрением атома Hg по связи C—Hal является исторически первым,¹ однако он до сих пор не потерял своего значения благодаря доступности исходных реагентов и относительной простоте препаративного проведения реакции. Так, взаимодействием 8-(1-бромалкил)хинолинов (**1**) с металлической ртутью получены¹⁸ соответствующие броммеркуропроизводные хинолина **2**, которые являются удобными моделями для изучения механизмов реакций S_E1-N -типа.^{8,18}



R = H, Me.

Изучены реакции гексагалогентолуолов с металлической ртутью.^{19,20} Так, при взаимодействии пентабромбензилбромида (**3**) с ртутью в бензоле образуется пентабромбензилмеркуробромид (**4**)

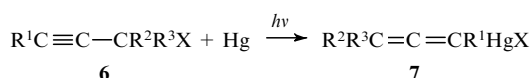


в то время как пентахлорбензилхлорид (**5**) в этих условиях не реагирует с ртутью (при УФ-облучении реакционной смеси образуется 1,2-бис(пентахлорфенил)этан).

В присутствии катализатора ($Et_4N^+ Br^-$, $Et_4N^+ I^-$ или NaBr) бромид **3** и хлорид **5** реагируют с ртутью с образованием симметричных РОС — бис(пентабромбензил)- и

бис(пентахлорбензил)ртути. Последние при УФ-облучении распадаются с выделением ртути и образованием 1,2-бис(пентагалогенфенил)этанов (соединение **4** при УФ-облучении в течение 2 ч не изменяется). Изучено влияние условий реакции (растворимость, наличие катализатора и кислорода воздуха, освещение) на состав и выход продуктов взаимодействия галогенированных бензилгалогенидов **3** и **5** с металлической ртутью.²⁰ Предложена оптимальная методика (ДМФА, Br⁻, темнота, отсутствие кислорода воздуха, 20°C) для синтеза бензильных производных ртути типа **4**.

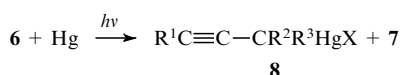
В работе²¹ исследовано взаимодействие металлической ртути с пропаргилгалогенидами **6**. В запаянной ампуле в атмосфере азота на солнечном свете в течение 2 ч в результате ацетилен-алленовой перегруппировки⁸ образуются алленовые производные ртути **7**, строение которых подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектров.



R¹ = R² = R³ = H, X = I; R¹ = R³ = H, R² = Me, X = I;

R¹ = Ph, R² = Me, R³ = H, X = I; R¹ = H, R² = R³ = Me, X = Br.

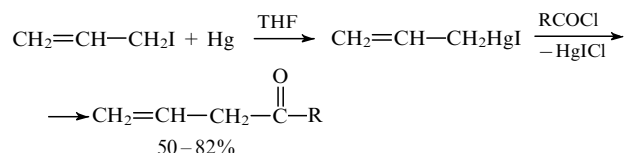
Другие производные **6** в тех же условиях образуют смесь соответствующих пропаргилных соединений ртути **8** и алленовых производных **7**.²¹



R¹ = Ph, R² = R³ = H, X = Br; R¹ = Me, R² = R³ = H, X = I;

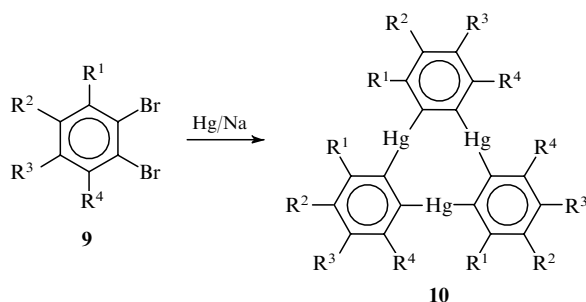
R¹ = Ph, R² = R³ = H, X = I; R¹ = (CH₂)₃OAc, R² = R³ = H, X = I.

Описан^{22,23} синтез аллильных кетонов, протекающий через образование аллильных РОС.



R = Me, Ph, 4-ClC₆H₄, 2-FC₆H₄.

Известно,³ что замещение галогена на ртуть происходит только при взаимодействии арилгалогенидов с амальгамой щелочных металлов; с металлической ртутью эта реакция не идет. Исследованы реакции амальгамы натрия с рядом арилгалогенидов.²⁴ Так, реакция *o*-дибромбензолов **9** с Hg/Na в ТГФ в течение 2 ч при 80°C приводит к тримерам *o*-ариленртути **10**, представляющим препаративный интерес в качестве краун-соединений для межфазного переноса анионов.²⁵

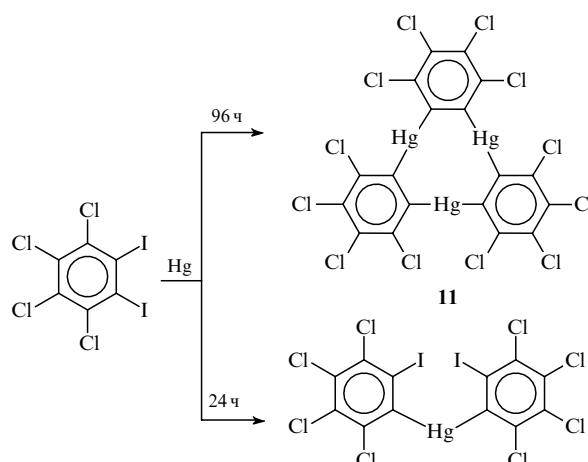


R¹ = R² = R³ = R⁴ = H; R¹ = R³ = R⁴ = H, R² = Me;

R¹ = Me, R² = R³ = R⁴ = H; R¹ = R⁴ = H, R² = R³ = Me;

R¹ = R² = H, R³ = R⁴ = OMe; R¹ = R² = R³ = R⁴ = Me.

Соединение **11** образуется в результате реакции 1,2-диодтетрахлорбензола с ртутью при нагревании (100°C) в запаянной ампуле в течение 4 суток.²⁴ При снижении продолжительности реакции до 24 ч получается только бис(2-иод-3,4,5,6-тетрахлорфенил)ртуть.

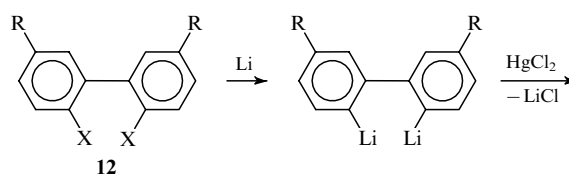


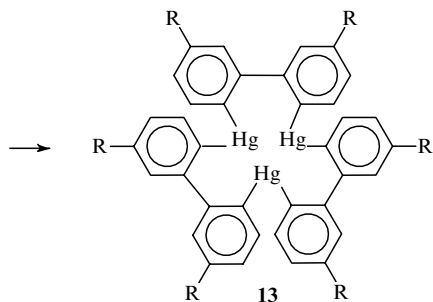
В заключение этого раздела следует отметить, что несмотря на длительную историю применения рассмотренных выше типов реакций в синтезах РОС, механизм данных превращений практически не изучался.^{3–8} Однако основываясь на условиях (температура, облучение), в которых ртуть взаимодействует с галогенсодержащими соединениями, можно сделать выбор в пользу радикального механизма данных реакций. При этом наибольшую активность проявляют иодиды, бромпроизводные реагируют лишь тогда, когда связь углерод–бром активирована, например, сопряжением с кратной связью,^{18–21} а хлориды вообще не активны. По-видимому, границы применения рассмотренного метода получения РОС определяются в основном доступностью соответствующих галогенпроизводных и не лимитируются выбором условий реакций, которые в большинстве случаев являются стандартными.³

III. Замещение на ртуть атомов других металлов и функциональных групп

Этот подход к синтезу РОС является универсальным, поскольку дает возможность, варьируя структуру исходных реагентов, в одну стадию синтезировать разнообразные ртутьсодержащие вещества с требуемыми комбинациями заместителей у атома ртути.

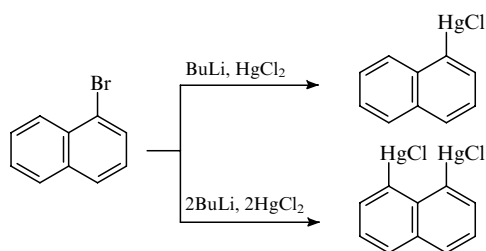
Так, взаимодействием комплекса 1-литобицикло-[1.1.0]бутан–тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА) с сулемой в ТГФ получена бис(бицикло[1.1.0]бутил-1)ртуть²⁶ с выходом 75%. Реакцией замещенных 2,2'-дигалогенбифенилов **12** с литием или бутиллитием,²⁴ а также бифенилена с комплексом BuLi–TMEDA, синтезированы²⁷ соответствующие литийорганические соединения, которые при последующей обработке HgCl₂ в эфире дают циклические тримеры бифениленртути **13** с низкими (2–3%) выходами.



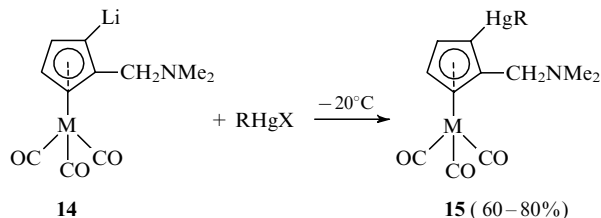


R = H, Me, Et; X = Cl, Br.

Аналогично при взаимодействии 1-бромнафталина с бутиллитием в смеси гексана с эфиром с последующим добавлением HgCl_2 в ТГФ синтезированы 1-нафтилмеркурохлорид и 1,8-ди(хлормеркуро)нафталин (в зависимости от мольного соотношения реагентов).²⁸



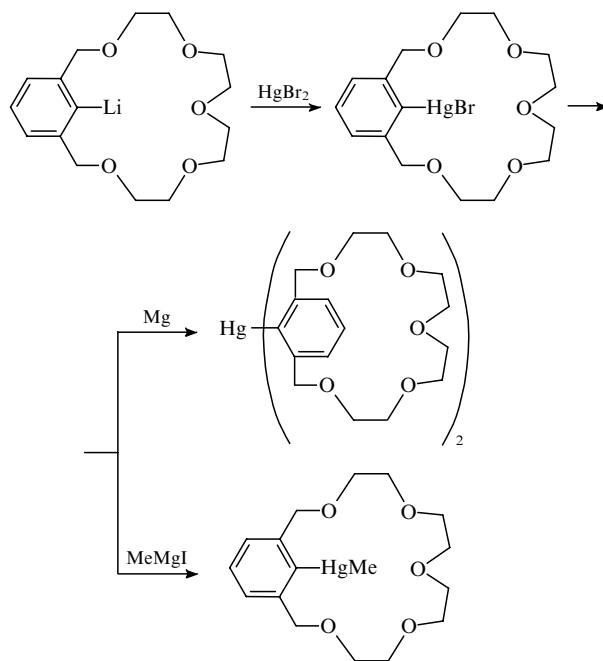
Найдены²⁹ оптимальные условия проведения реакций литиевых производных (диметиламинометилциклопентадиенил)трикарбонилмарганца и -рения (**14**) с органическими и металлокарбонильными солями ртути с образованием симметричных [R = $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)$] и несимметричных (R = Cl, Br) РОС **15**.



M = Mn, Re; R = Cl, Br, $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)$; X = Cl, Br.

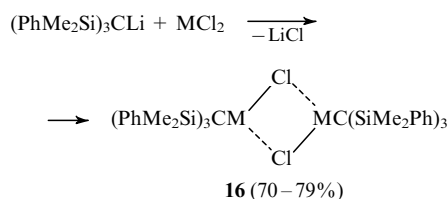
Литиевые соли **14** генерированы *in situ* взаимодействием BuLi с соответствующими (диметиламинометилциклопентадиенил)трикарбонилметаллами в ТГФ при -70°C . Соединения **15** охарактеризованы данными ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК-спектроскопии. При этом в спектрах ЯМР ^1H отмечено смещение сигналов групп CH_2 и Me в слабое поле по сравнению с сигналами этих групп в исходных комплексах. По мнению авторов,²⁹ причиной этого является координация атома азота с атомом ртути, что подтверждено исследованием симметричного РОС **15** методом рентгеноструктурного анализа (РСА). При этом установлено, что длина связи $\text{Hg}-\text{C}$ (2.042 Å) сокращена по сравнению со среднестатистическим значением 2.07 Å. Диметиламинометильный фрагмент имеет такую конформацию, при которой неподеленные электронные пары атомов азота в молекуле **15** ориентированы на атом ртути, однако расстояние $\text{Hg}-\text{N}$ (2.933 Å) отвечает лишь слабой вторичной связи.

Реакцией (2-лито-1,3-ксилиден)-18-краун-5 с HgBr_2 в ТГФ синтезирован [2-(броммеркуро)-1,3-ксилиден]-18-краун-5 и изучены его превращения под действием магния и метилмагнийиодида.³⁰



Методом РСА во всех приведенных РОС установлено существование внутримолекулярной координационной связи $\text{Hg}\cdots\text{O}$ с двумя из пяти атомов кислорода.³⁰ Аналогичные превращения осуществлены с (2-лито-1,3-ксилиден)-15-краун-4.³⁰

Кремнийорганические соединения **16** получены реакцией трис(диметилфенилсилил)метиллития с хлоридом соответствующего металла в смеси эфира с ТГФ.³¹



M = Zn, Cd, Hg.

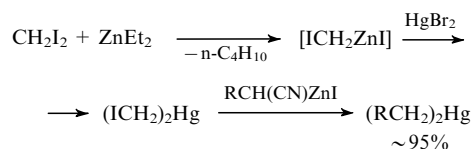
Структура полученных металлоорганических соединений установлена методом РСА. Они оказались димерными³¹ благодаря образованию хлоридных мостиков.

Фосфоалкенилмеркурированные соединения **17** в виде *E*- и *Z*-изомеров синтезированы с выходами 30–63% из соответствующих литиевых солей **18** и хлорида ртути в смеси гексана с ТГФ (схема 1).³²

Установлено, что *Z*-изомеры термодинамически более стабильны, чем *E*-изомеры, которые со временем превращаются в *Z*-изомеры.

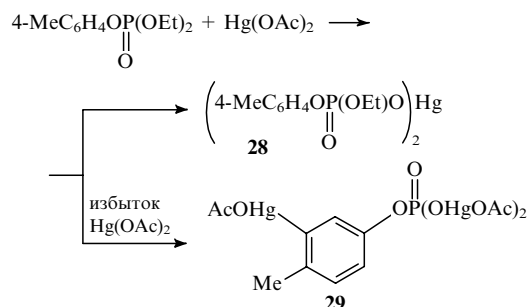
Недавно разработана³³ лабораторная методика получения $(\text{Bu}^i)_2\text{Hg}$ реакцией Bu^iMgCl с HgCl_2 в ТГФ. При этом выход бис(*mpem*-бутил)ртути составил 73%.

Предложен метод³⁴ синтеза функционально замещенных РОС с использованием цинкорганических соединений¹⁸ через промежуточное образование бис(иодметил)ртути.



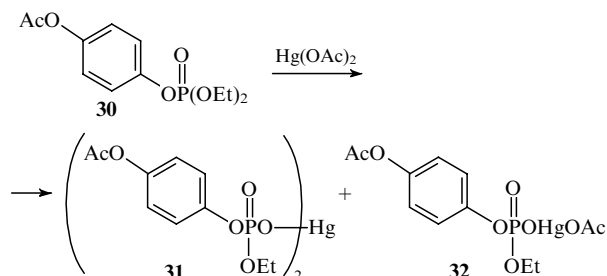
R = Buⁱ, cyclo-C₅H₁₁, PhCH₂, AcO(CH₂)₃, EtOCO(CH₂)₃, NC(CH₂)₃, Cl(CH₂)₄, Br(CH₂)₃P(O)(EtO)₂CH₂CH₂.

При проведении реакции в присутствии избытка ацетата ртути в уксусной кислоте и при нагревании образуются соединения **26**, **27**. Взаимодействие эквимольных количеств *n*-толилдиэтилфосфата и ацетата ртути приводит к соли **28**.⁴⁴

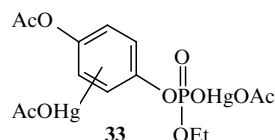


Однако при использовании избытка соли ртути и проведении реакции в уксусной кислоте образуется соединение **29**. Аналогично протекает реакция ацетата ртути и с другими фосфатами.⁴⁴

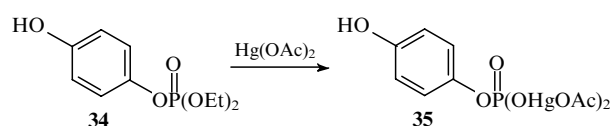
Взаимодействие эквимольных количеств соединения **30** и ацетата ртути при 20°С приводит к смеси продуктов **31** и **32**.



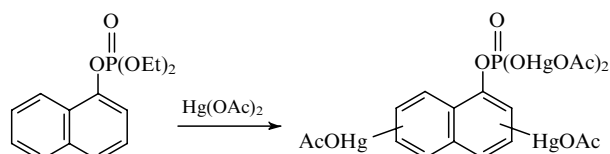
При избытке ацетата ртути наряду с последними образуется также продукт меркурирования в ароматическое ядро — соединение **33**.



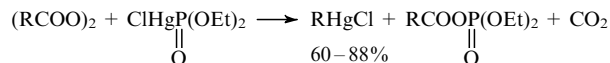
В реакции фосфата **34** с ацетатом ртути образуется единственный продукт **35** независимо от мольного соотношения реагентов.



Взаимодействие α -нафтилфосфата с ацетатом ртути приводит к меркурированию ароматического кольца и одновременно к замещению этильной группы на меркуроацетатную группу.

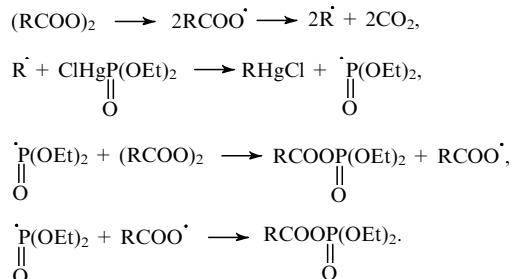


Описано⁴⁵ получение хлоридов алкил- и арилртути действием ацилпероксидов на хлорид диэтоксифосфинилртути. Реакцию проводят в бензоле при нагревании.



$\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}, \text{C}_{15}\text{H}_{31}, \text{C}_{17}\text{H}_{35}, \text{Ph}, 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$.

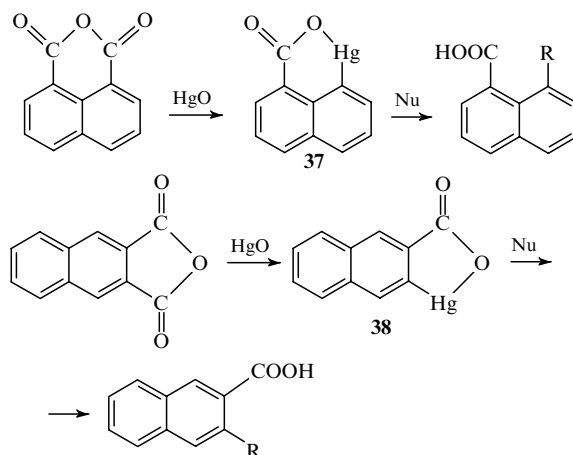
По мнению авторов⁴⁵, данная реакция протекает по радикальному механизму.



Подтверждением этого механизма является то, что в реакции пероксида *n*-толуила с хлоридом диэтоксифосфинилртути образуется⁴⁵ небольшое количество смешанного ангидрида *n*-толуиловой кислоты и диэтилфосфата — *p*-MeC₆H₄COOP(O)(OEt)₂, который легко полимеризуется при перегонке.

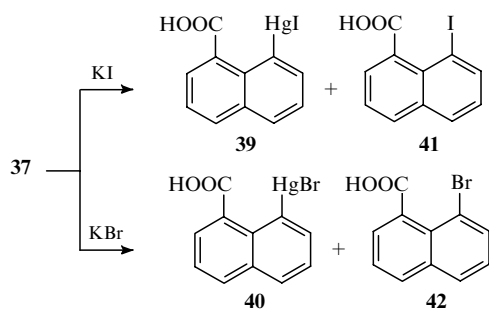
Разработан⁴⁶ удобный метод получения бис(2,2,6,6-тетраметилпиперид-4-ил)ртути (**36**) электрохимическим восстановлением 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидина на ртутном катоде в сильноокислой среде. Соединение **36** является исходным реагентом в синтезе стабильного нитроксильного радикала — бис(2,2,6,6-тетраметилпиперид-4-ил-1-оксил)ртути,⁴⁶ который используется в качестве ртутной метки в биохимических исследованиях по установлению структуры белков.

Меркурированием ангидридов 1,8- и 2,3-нафталиндикарбоновых кислот с помощью HgO получены соответственно нафто[1,8-*d,e*]-2,1-оксамеркурациклогексанон-3 (**37**) и нафто[2,3-*d*]-2,1-оксамеркурациклопентанон-3 (**38**).⁴⁷ При взаимодействии с нуклеофильными реагентами (Nu) они дают соответствующие нафталинкарбоновые кислоты — удобные синтоны для синтеза различных гетероциклических соединений.

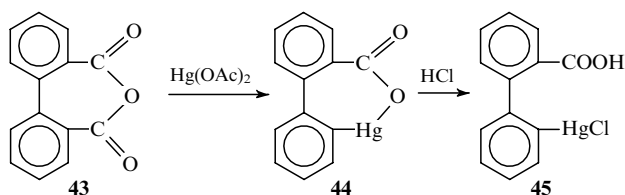


$\text{Nu} = \text{KI}, \text{H}_2\text{S}, \text{HCN}; \text{R} = \text{I}, \text{SH}, \text{CHO}$.

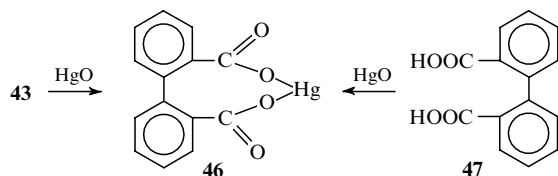
Однако при повторном изучении⁴⁸ нуклеофильного демеркурирования соединения **37** в водной уксусной кислоте установлено, что его взаимодействие с иодидом или бромидом калия приводит к 8-иод(бром)меркуронафтойным кислотам **39**, **40** (с выходами 30 и 19% соответственно) и лишь к следовым количествам продуктов демеркурирования — 8-иод- и 8-бромнафтойным кислотам **41**, **42**.



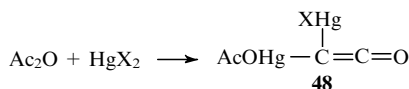
При реакции ангидрида 2,2'-бифенилдикарбоновой кислоты (43) с ацетатом ртути в присутствии NaOH образуется продукт меркурирования 44. Обработка последнего хлористым водородом дает 2'-хлормеркуробифенил-2-карбоновую кислоту (45).⁴⁹



При действии на соединение 44 нуклеофильных реагентов (KI, H₂S, HCN) в уксусной кислоте образуются 2'-йодомеркуро-, 2'-меркапто- и 2'-формилбифенил-2-карбоновые кислоты.⁴⁹ В этой работе описана также реакция ангидрида 43 с HgO в водном растворе уксусной кислоты. Показано, что продуктом реакции является ртутная соль 2,2'-бифенилдикарбоновой кислоты 46 (выход 65%). Последняя была также получена взаимодействием дикарбоновой кислоты 47 с оксидом ртути.⁴⁸



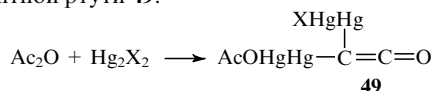
Интересные результаты были получены⁵⁰ при кипячении солей ртути HgX₂ с уксусным ангидридом в ацетонитриле. При этом с выходами 60–80% были синтезированы ртутные производные кетена 48.



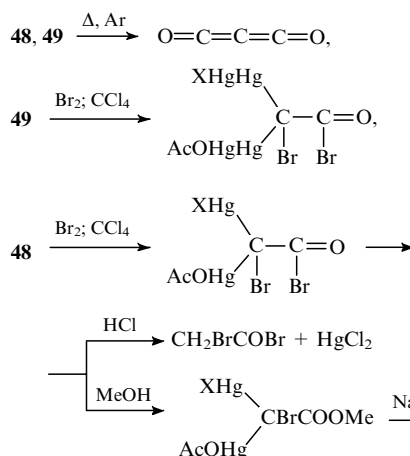
X = AcO, NO₃, ClO₄.

Реакция ускоряется в присутствии следов серной или хлорной кислот. Соединения 48 также образуются при действии кетена на соли ртути HgX₂ в ацетонитриле при 20°C.

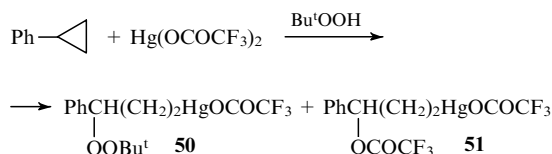
Реакцией солей одновалентной ртути Hg₂X₂ с уксусным ангидридом в тех же условиях с выходами 60–80% синтезированы⁵⁰ устойчивые органические производные одновалентной ртути 49.



Соединения 49 при действии разбавленного раствора HCl количественно выделяют Hg₂Cl₂, а кетен 48 растворяется в соляной кислоте с образованием солей Hg²⁺. При действии газообразного HCl на меркурированные кетены 48 и 49 в отсутствие влаги получают кетен и хлористый ацетил.⁵⁰ Широкие синтетические возможности соединений 48 и 49 демонстрируются следующими превращениями:⁵⁰



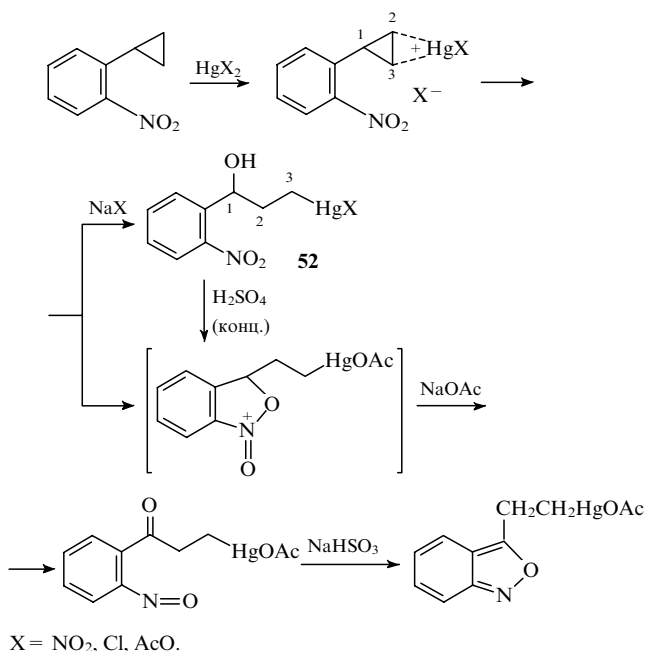
Реакции различных производных циклопропана с солями ртути по-прежнему привлекают внимание исследователей.^{51–57} Так, показано, что взаимодействие фенилциклопропана со смесью Bu^tOOH и трифторацетата ртути в хлористом метиле при 20°C приводит к смеси продуктов 50 и 51 с общим выходом 83%.⁵¹



При использовании ацетата ртути данная реакция не идет.

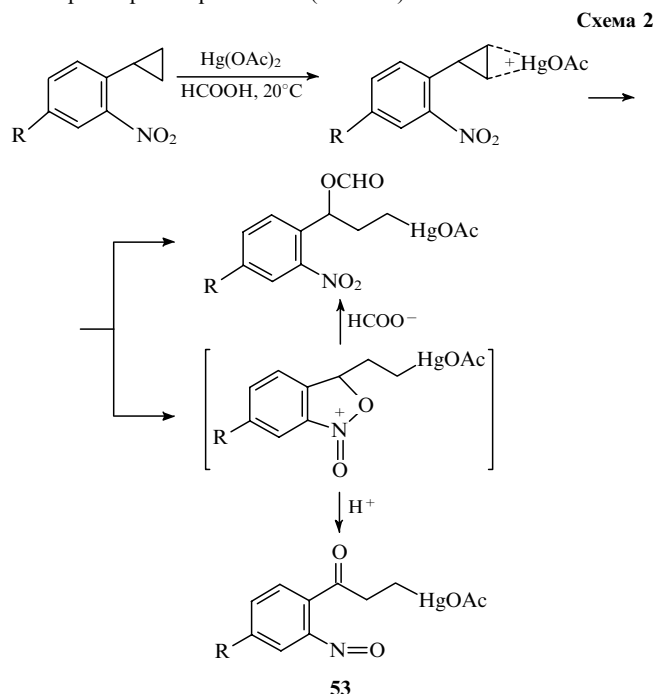
Взаимодействие циклопропана со смесью ацетата ртути и Bu^tOOH в присутствии HClO₄ (CH₂Cl₂, –40°C, затем 2 ч при 20°C) и последующая обработка KBr приводит к смеси Bu^tOO(CH₂)₃HgBr, [BrHg(CH₂)₃]O и AcO(CH₂)₃HgBr, строение которых установлено на основании данных ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹⁹Hg и ИК-спектроскопии.⁵²

Последовательным взаимодействием *o*-нитроциклопропилбензола с солями ртути HgX₂ и далее с насыщенными водными растворами NaX синтезированы^{53,54} соответствующие соединения 52, представляющие интерес^{54,55} для получения ртутьсодержащих гетероциклических соединений.



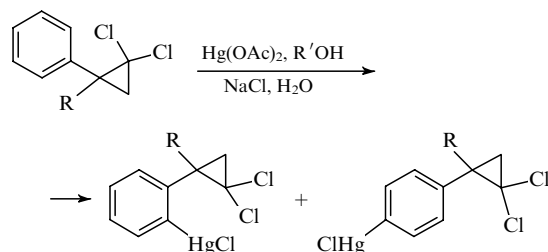
X = NO₂, Cl, AcO.

Направление сопряженного меркурирования замещенных *o*-нитроциклопропилбензолов ацетатом ртути в муравьиной кислоте зависит от природы заместителей в ароматическом ядре.⁵⁶ Во всех изученных условиях процесс сопряженного меркурирования сопровождается превращением *o*-нитроциклопропилбензолов в меркурированные *o*-нитропропиофеноны **53** (схема 2).



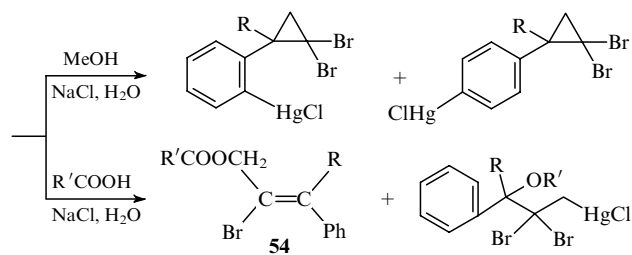
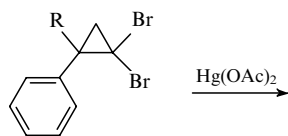
R = Prⁱ, Bu^t.

Изучено также поведение 1,1-дихлор- и 1,1-дибром-2-фенилциклопропанов в реакциях сопряженного меркурирования.⁵⁷ Установлено, что при действии ацетата ртути на 1,1-дихлор-2-фенил- и 1,1-дихлор-2-метил-2-фенилциклопропаны в гидроксилсодержащих растворителях происходит меркурирование ароматического ядра в орто- и пара-положения, а трехчленный цикл при этом не затрагивается.



R = H, Me; R' = Me, AcO, CHO.

1,1-Дибром-2-фенилциклопропан образует ароматическое меркуропроизводное только в метаноле.⁵⁷ В муравьиной и уксусной кислотах реакция ацетата ртути с 1,1-дибром-2-фенил- и 1,1-дибром-2-метил-2-фенилциклопропанами идет с размыканием малого цикла. Данный процесс протекает стерео- и региоспецифично и приводит к алкенам **54** Z-конфигурации.



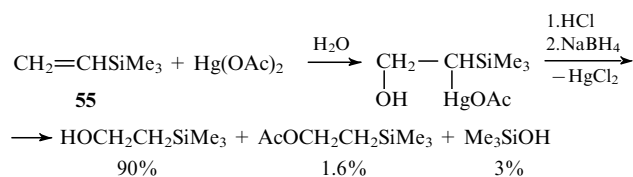
R = H, Me; R' = H, Me.

IV. Присоединение солей ртути по связи C = C

Одним из наиболее важных и общих методов построения связи углерод–ртуть является меркурирование,^{1–7} которое можно рассматривать как электрофильное взаимодействие ртутьсодержащих катионов с электроноизбыточными системами.

Среди методов синтеза РОС особое значение имеют реакции присоединения солей ртути по кратным связям олефинов и ацетиленов в присутствии различных нуклеофилов. Этим методом удалось получить огромное количество соединений ртути,^{3,6} которые обладают рядом уникальных свойств. Данные вещества замечательны тем, что они ярко проявляют двойственную реакционную способность, подобно таутомерным соединениям. В одних случаях они реагируют как истинные металлоорганические вещества, а в других — ведут себя подобно π-комплексным аддуктам соли ртути и непредельного соединения в качестве адденда, который может подвергаться замещению в целом.³ По-видимому, благодаря этим весьма интересным свойствам продолжает интенсивно развиваться разработка методов получения РОС.⁷ В последнее десятилетие основное внимание уделялось различным аспектам сопряженного меркурирования непредельных соединений.

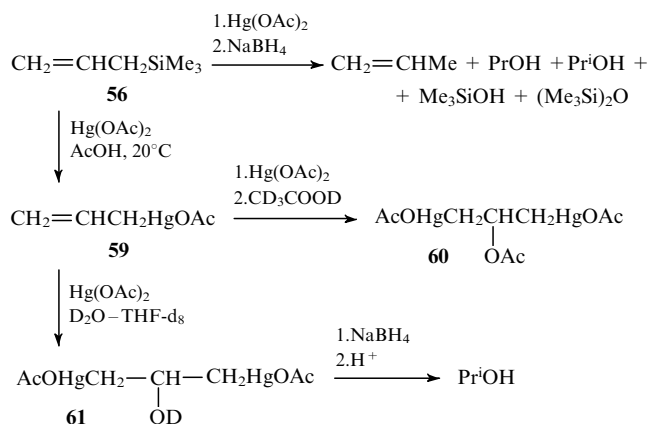
Так, изучено гидроксимеркурирование кремнийсодержащих алкенов — винилтриметилсилана (**55**) и аллилтриметилсилана (**56**) ацетатом ртути в смеси вода–ТГФ, (1 : 1).⁵⁸ Демеркурирование образующегося гидроксимеркуроацетата действием вначале щелочного раствора NaBH₄, а затем HCl приводит к сложной смеси продуктов реакции.



Гидроксимеркурирование ацетатом ртути алкена **55** в смеси D₂O–ТГФ-d₈ дает только 1-дейтерокси-2-триметилсил-2-ацетоксимеркуроэтан (**57**), а при использовании в качестве растворителя CD₃COOD образуется 1-дейтеро-ацетокси-2-триметилсил-2-ацетоксимеркуроэтан (**58**).⁵⁸

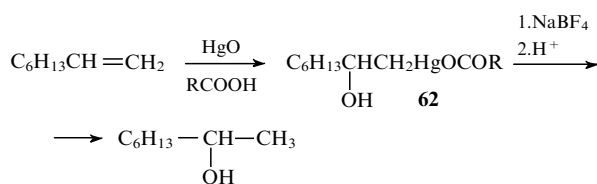


При гидроксимеркурировании аллильного производного **56** в тех же условиях с последующим демеркурированием образующегося промежуточного ртутьсодержащего производного также образуется смесь продуктов.⁵⁸



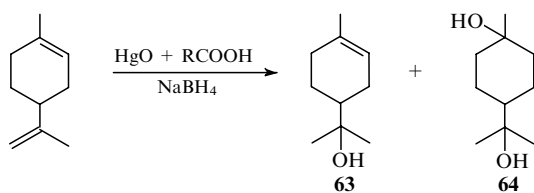
Взаимодействие алкена **56** с ацетатом ртути в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре приводит к аллилмеркуроацетату (**59**), который при реакции с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ в CD_3COOD дает димеркурированное соединение **60**. Гидроксимеркурирование **59** в смеси D_2O –ТГФ- d_8 приводит только к продукту **61**, превращающемуся при демеркурировании в изопропанол.⁵⁸

Описан⁵⁹ метод селективного гидроксимеркурирования олефинов солями ртути, образующимися *in situ* из HgO и карбоновых кислот под действием ультразвука. Так, взаимодействие 1-октена с HgO и RCOOH, взятых в соотношении 1 : 1 : 2, в водном ТГФ приводит к соединению **62**, которое при восстановлении NaBH₄ дает с выходом 85% 2-октанол.

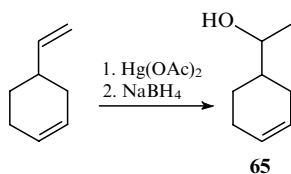


R = Me, Bu^t, C₉H₁₉, CBr₃, Pr, Ph.

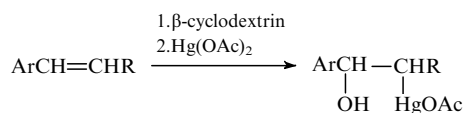
Гидроксимеркурирование лимонена приводит после восстановления к смеси спиртов **63** и **64**, соотношение которых зависит от условий реакции.⁵⁹



Наибольший выход (80%) α -терпинеола **63** наблюдается при использовании в качестве растворителя Bu^tOH, C₁₇F₁₅COOH и действии ультразвука в течение 7 мин. При проведении аналогичной реакции с 4-винилциклогексеном в присутствии Hg(OAc)₂ выход 1-(циклогекс-3-енил)этанола (**65**) не превышал 20%, а в присутствии PrCOOH и HgO при действии ультразвука в течение 2 ч выход спирта **65** составил 67% при 100%-ной селективности.⁵⁹



Осуществлено⁶⁰ биомиметическое асимметрическое
гидроксимеркурирование олефинов, катализируемое
β-циклодекстрином.



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄;

R = H, CH₂OH, COOH, COOMe, COOEt, COOPri.

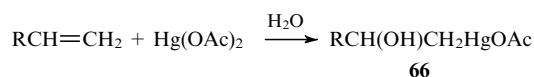
Асимметрическое сольвомеркурирование олефинов проведено⁶¹ в хиральных мицеллярных системах с добавками в реакционную смесь оптически активных солей



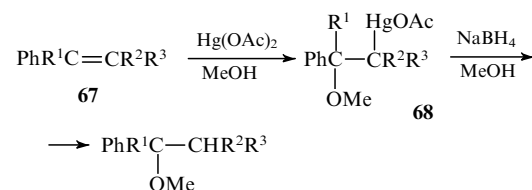
или



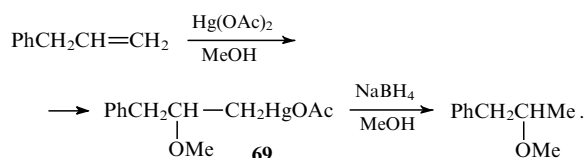
В результате были получены соединения **66**.


$$R = \text{Ph, Bu}^n, \text{Me}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OH}).$$

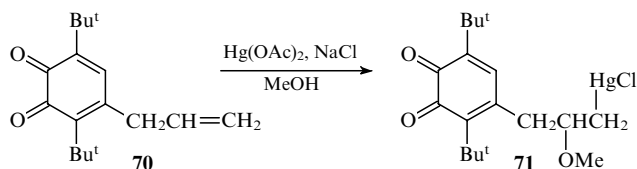
Взаимодействие производных стирола **67** с ацетатом ртути в метаноле при 25°C приводит к продуктам метоксимеркурирования **68**, восстановление которых NaBH_4 в MeOH дает соответствующие метиловые эфиры.⁶²


$$R^1, R^2, R^3 = H, Me.$$

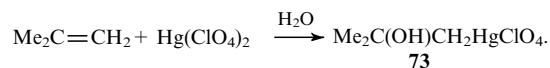
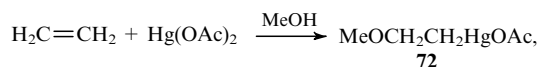
Аллилбензол реагирует с ацетатом ртути в аналогичных условиях. Последующее демеркурирование соединения **69** приводит к 1-фенил-2-метоксипропану.⁶²



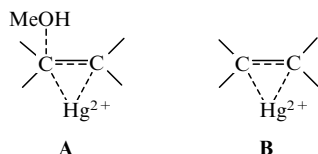
Присутствие аллильного радикала в молекуле хинона **70** позволило провести реакцию сопряженного меркурирования ацетатом ртути в метаноле,⁶³ в результате которой получено ртутьорганическое соединение **71**.



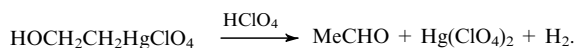
Изучен⁶⁴ механизм меркурирования связи C=C на примере метоксимеркурирования этилена ацетатом ртути в MeOH и гидроксимеркурирования 2-метилпропена перхлоратом ртути в воде.



Установлено, что обе реакции протекают стереоселективно, причем присоединение ртути к связям C=C протекает через образование интермедиата **A**, а отщепление — через интермедиат **B**.



Протолиз соединения **72** сопровождается образованием исходного этилена, а протолиз $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{HgClO}_4$ — гидридным переносом с образованием уксусного альдегида.⁶⁴

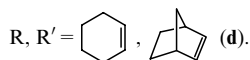


Протолиз соединения **73** в присутствии солей карбоновых кислот приводит к Bu^tOH .⁶⁴

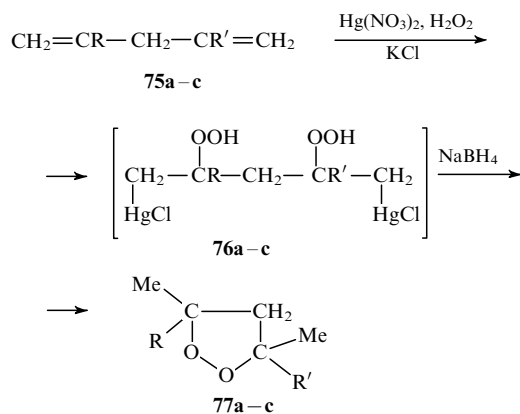
Осуществлено⁶⁵ нитратомеркурирование ряда алкенов путем присоединения к ним нитрата ртути в хлористом метиле при 0°C. Реакции протекают стереонаправленно, и в зависимости от структуры радикалов **R** и **R'** образуются *транс*- или *цис*-аддукты **74a–c** с выходом ~100%. При обработке свежеприготовленных аддуктов **74** бромом при 0°C происходит замещение HgNO_3 на галоген.⁶⁵



R = Bu, **R'** = H (**a**); **R** = C_6H_{11} , **R'** = H (**b**); **R** = **R'** = Et (**c**);

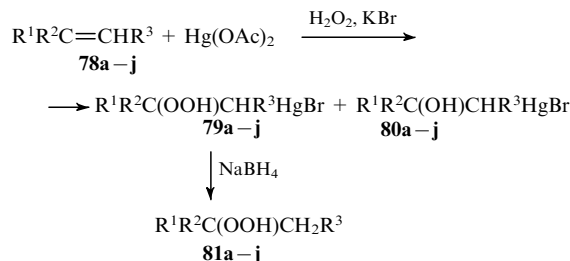


Взаимодействие несопряженных диенов **75** с нитратом ртути и 80%-ным пероксидом водорода в CH_2Cl_2 при 20°C с последующей обработкой KCl или KBr приводит к нестабильным меркурированным гидропероксидам **76**, которые легко восстанавливаются NaBH_4 , образуя циклические пероксиды **77a–c** с выходами 64–77%.⁶⁶



R = **R'** = H (**a**); **R** = **R'** = Me (**b**); **R** = H, **R'** = Me (**c**).

Моноолефины **78a–j**, взаимодействуя с эквимольным количеством ацетата ртути в 30%-ном водном растворе H_2O_2 , превращаются при последующей обработке KBr в меркурированные гидропероксиды **79a–j** и спирты **80a–j**.^{67, 68}

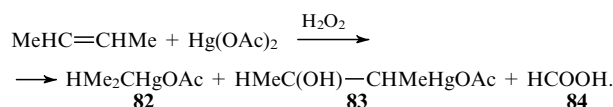


R² = **R**³ = H: **R**¹ = Ph (**a**), 2-MeC₆H₄, (**b**), 4-MeC₆H₄, (**c**),

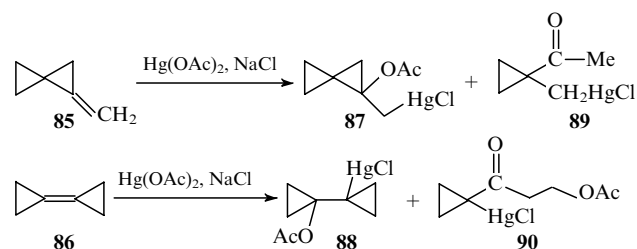
4-MeOC₆H₄, (**d**), Bu, (**e**);

R¹ = Ph, **R**² = Me, **R**³ = H (**f**); **R**¹ = H, **R**² + **R**³ = (CH₂)₄ (**j**).

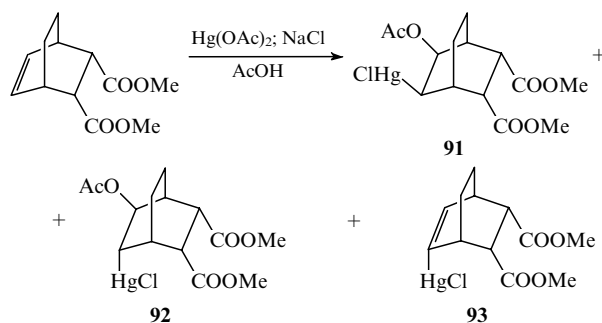
Выходы соединений **79**, **80** и их соотношение зависят от природы алкена **78**. Так, арилзамещенные алкены **78a–d** или геминально замещенные алкены **78f** образуют только соответствующие гидропероксиды **79** с выходом ~90%. Моноалкил- или 1,2-диалкилзамещенные алкены дают смеси **79** и **80** с невысокими выходами.⁶⁷ При восстановительном демеркурировании **79** боргидридом натрия образуются алкилгидропероксиды **81a–j**,⁶⁸ а не циклические пероксиды, как в случае соединений **77**. В отличие от алкенов **78** взаимодействие *Z*- или *E*-бут-2-ена с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ в 30%-ном H_2O_2 приводит к более сложной смеси продуктов реакции **82–84**.⁶⁷



Изучена⁶⁹ реакция ацетоксимеркурирования изомерных метиленициклопропанов: метиленспиропентана (**85**) и бициклопропилидена (**86**). Основным направлением реакции является образование продуктов присоединения **87** и **88** соответственно по двойным связям с сохранением трехчленного цикла. Однако вместе с тем, хотя и в незначительной степени, протекает конкурентное присоединение по связи C–C циклопропана с образованием соединений **89** и **90**.

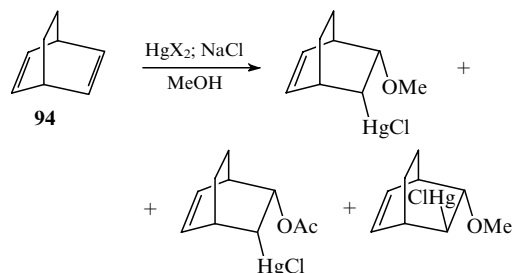


Изучена⁷⁰ стереоселективность реакции ацетата ртути с диметилбицикло[2.2.2]окт-5-ен-2,3-*цис*-эндо-дикарбоксилатом в уксусной кислоте. При этом выделено несколько продуктов реакции **91**, **92** и **93** в соотношении 11 : 4 : 5 соответственно.



Образование непредельного ртуторганического соединения **93** в данной реакции обусловлено особенностями структуры интермедиата, который в реакциях подобного типа имеет строение β -меркурзамещенного карбокатиона.⁷⁰ Полученные результаты указывают на жесткие пространственные требования для подхода меркурирующего реагента к двойной связи исходного соединения, а координационное взаимодействие карбоксилатных групп и атома ртути в данном случае играет менее значительную роль.⁷⁰

Методом ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{199}Hg установлено,⁷¹ что при взаимодействии солей ртути с бицикло[2.2.2]окта-2,5-диеном (**94**) в метаноле основным направлением реакции является образование продуктов с *эндо*-расположением атома ртути (соотношение аддуктов 34 : 58 : 8).

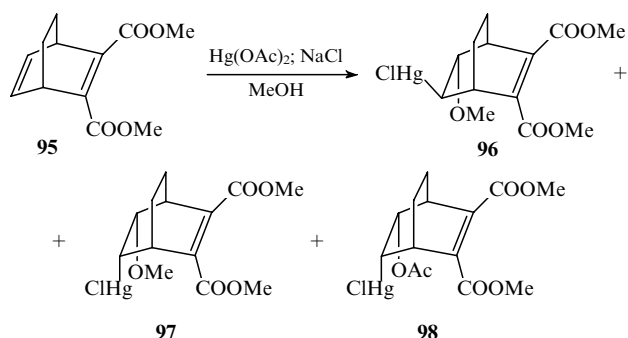


X = Cl, OAc.

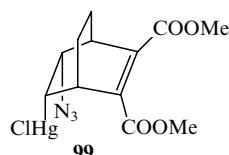
Исследованы также региоселективность и стереонаправленность реакции солей ртути с диметилбицикло[2.2.2]окта-2,5-диен-2,3-дикарбоксилатом (**95**) в различных растворителях.⁷² В качестве реагентов использовали ацетат ртути в MeOH или AcOH, нитрат ртути и систему $\text{Hg}(\text{OAc})_2 - \text{NaN}_3$ (1 : 3) в метаноле. Продукты выделяли после обработки реакционной смеси водным раствором NaCl.

При меркурировании диена **95** ацетатом и нитратом ртути в метаноле, в отличие от меркурирования диена **94**,⁷¹ преобладающим направлением становится образование *транс*-сольватааддукта **96** с *экзо*-расположением атома Hg.⁷²

В реакции с ацетатом ртути образуются соединения **96**, **97** и **98** в соотношении 66 : 21 : 13.⁷²

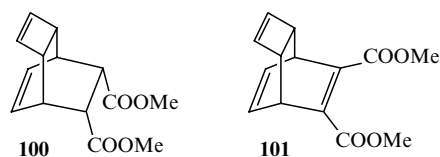


Использование в качестве реагента нитрата ртути приводит к сольватааддуктам **96** и **97**, причем содержание соединения **96** в реакционной смеси возрастает до 77%.⁷² При проведении реакции с ацетатом ртути в AcOH или с системой $\text{Hg}(\text{OAc})_2 - \text{NaN}_3$ в метаноле в качестве основных продуктов с выходом ~70% образуются *эндо*-продукты **98** и **99**.

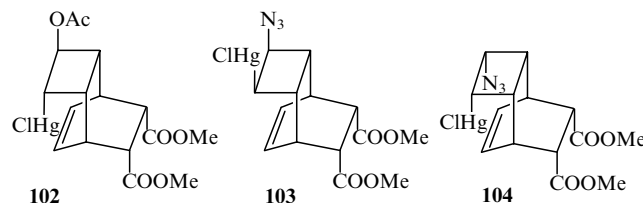


В серии работ^{73–81} была исследована региоселективность и стереохимия меркурирования ацетатом ртути и смесью

$\text{Hg}(\text{OAc})_2$ с NaN_3 трициклических соединений — диена **100** и триена **101** — с последующим добавлением в реакционную смесь NaCl.

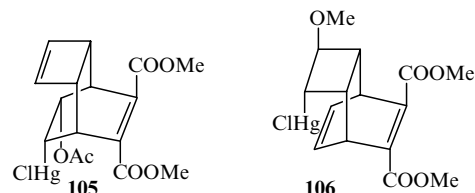


Установлено,⁷³ что при взаимодействии диена **100** с ацетатом ртути в уксусной кислоте образуется *транс*-сольватааддукт **102** с *эндо*-расположением атома ртути.

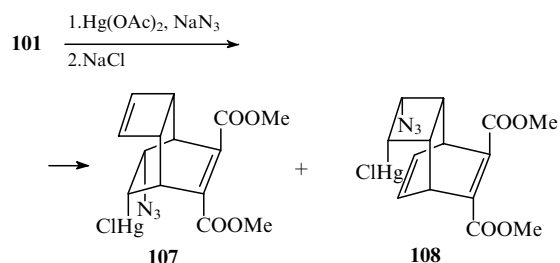


Иная стерео- и региохимия наблюдалась в реакции диена **100** со смесью $\text{Hg}(\text{OAc})_2 - \text{NaN}_3$. В зависимости от соотношения реагентов образуются только *экзо*-(*цис*-аддукт) **103** (при соотношении 1 : 1 : 3) или смесь *экзо*-(*цис*-аддукта) **103** и *эндо*-(*цис*-аддукта) **104** (при соотношении 1 : 1 : 1)^{74–76} с преобладанием изомера **103**.

При проведении реакции триена **101** в уксусной кислоте присоединение соли ртути преимущественно протекает по двойной связи циклогексадиенового фрагмента с образованием *эндо*-(*цис*-аддукта) **105**. Однако в метаноле в реакцию с нитратом ртути вовлекается двойная связь четырехчленного цикла, и в качестве основного продукта образуется *эндо*-(*транс*-изомер) **106**.^{77, 78}



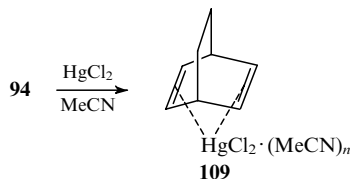
Исследование регио- и стереохимии азиомеркурирования триена **101** показало, что в реакцию преимущественно вовлекается двойная связь циклогексадиенового фрагмента с образованием *эндо*-(*цис*-аддукта) **107**; атака по четырехчленному циклу идет со стерически менее доступной стороны также с образованием *эндо*-(*цис*-изомера) **108**.⁷⁹



Столь необычная региохимия при сопряженном меркурировании диена **100** и триена **101** может быть обусловлена координационным взаимодействием между солью ртути и пространственно сближенными двойными связями⁸⁰ или более обобщенно — между солью ртути и подходящими функциональными группами субстрата.⁸¹

Это недавно было подтверждено работой⁸², в которой методом ЯМР ^{199}Hg исследована возможность образования комплекса в системе HgCl_2 — бицикло[2.2.2]окта-2,5-диен (**94**) в ацетонитриле. Было установлено, что для серии растворов с

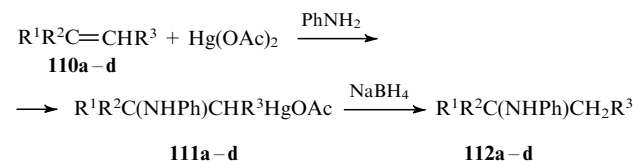
постоянной концентрацией соли ртути и переменной концентрацией диена наблюдается сильное смещение резонансного сигнала ^{199}Hg в слабое поле, что свидетельствует об образовании комплекса, имеющего, вероятно, строение **109**.



$[\mathbf{94}]/[\text{HgCl}_2]$	1.25	1.5	2.0	2.5	3.0	5.0
$\Delta\delta (^{199}\text{Hg})$, м.д.	11.88	14.85	18.20	21.80	25.61	43.56

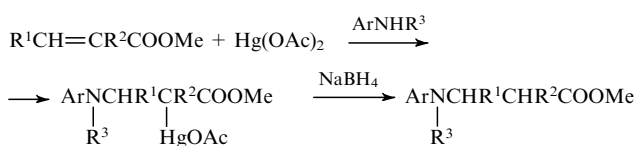
На основании полученных данных, используя условия выполнимости линейного уравнения в координатах $\delta(^{199}\text{Hg})^{-1}$ – $[\mathbf{94}]$,^{83,84} методом наименьших квадратов была найдена⁸² константа комплексообразования K_f и относительный химический сдвиг в спектре ЯМР ^{199}Hg для комплекса **109**, которые оказались равными 0.55 ± 0.08 и 186 ± 26 м.д. соответственно.

Помимо реакций азиомеркурирования, приводящих к одновременному образованию связей C–Hg и C–N, описаны^{85,86} реакции аминеркурирования, в результате которых образуются те же типы связей. Разработаны⁸⁵ условия прямого аминирования алкенов **110a–d** действием анилина и ацетата ртути в водной среде с промежуточным образованием продуктов аминеркурирования **111a–d**. Последующее восстановление соединений **111** NaBH_4 в щелочной среде приводит к аминам **112a–d**.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ (a); $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ (b);
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{H}$ (c); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ (d).

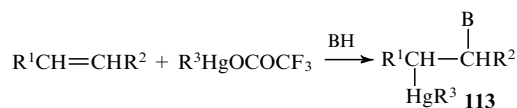
Реакцией метиловых эфиров ненасыщенных кислот с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ и ArNHR синтезированы соответствующие α -меркурированные эфиры, которые были затем восстановлены NaBH_4 в щелочной среде в метиловые эфиры соответствующих β -аминокарбоновых кислот.⁸⁶



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{Ar} = \text{Ph}$, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄; $\text{R}^3 = \text{H}$, Me.

В последние годы для сопряженного меркурирования олефинов применяли ртутьорганические реагенты,^{87,88} которые ранее^{3,6,7} редко использовали для этих целей. Тем не менее данные реакции следует рассматривать как удобный метод синтеза несимметричных РОС.

Исследовано⁸⁷ меркурирование стирола и циклогексена солями полифторалкилртути с участием в качестве нуклеофилов MeOH и HNMe₂. Установлено, что сопряженное присоединение происходит по правилу Марковникова с образованием несимметричных РОС **113** с выходами 24–65%.



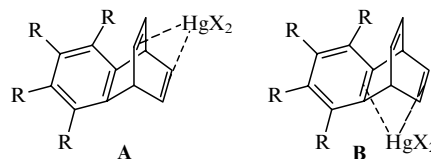
$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$; $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$; $\text{R}^3 = \text{CF}_3$, C₃F₇; B = OMe, NMe₂.

В случае перфторпропилена в присутствии фтористого цезия в ДМФА получены⁸⁸ несимметричные полнозамещенные РОС с перфторированным заместителем.



$\text{R} = \text{Ph}$, C₆Me₅, Ph₂C=CH, 1,2,4,5-Me₄C₆HgOCOCF₃.

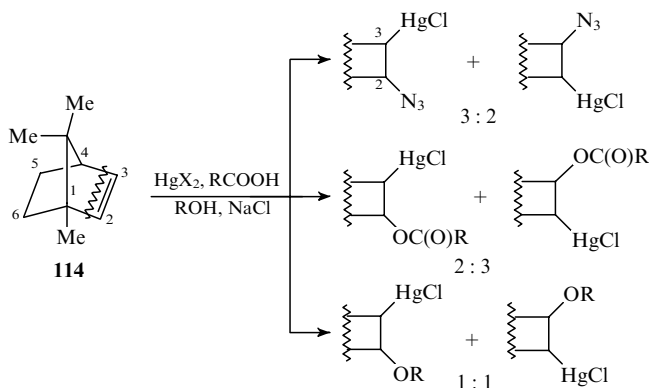
В недавно появившейся серии работ^{43,89–93} исследованы новые аспекты присоединения солей ртути по двойной связи C=C различных субстратов. В частности, изучены⁴³ регио- и стереохимия реакции присоединения солей ртути к бензобареллену и тетрафторбензобареллену в уксусной кислоте и метаноле, а также рассмотрено влияние структуры субстрата на региохимию реакции. Из полученных данных следует,⁴³ что продукты реакции образуются в результате атаки солью ртути двойной связи циклогексадиенового фрагмента как со стороны арильного кольца, так и со стороны мостиковой этиленовой группы. При этом предполагается, что региохимия меркурирования обусловлена координационным взаимодействием «реагент–субстрат», а применительно к указанным выше диенам оно может реализоваться двумя способами: реагент–две двойные связи циклогексадиенового фрагмента (**A**) и реагент–двойная связь циклогексадиенового фрагмента – бензольное кольцо (**B**).



$\text{R} = \text{H}$, F; $\text{X} = \text{OAc}$, N₃.

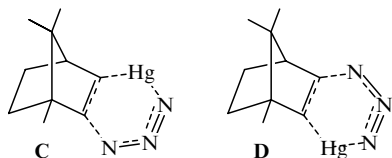
По мнению авторов⁴³ для исследованных реакций характерно преимущественное образование переходного состояния **A**. Это позволяет предположить, что система двух каркасных двойных связей проявляет более сильные хелатирующие свойства по отношению к атому ртути, чем система двойная связь – ареновый фрагмент.

В работе⁸⁹ установлено, что региохимия реакции меркурирования борнилена (**114**) зависит от природы меркурирующего реагента и растворителя.

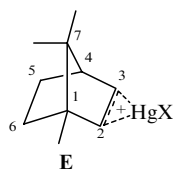


$\text{X} = \text{OAc}$, OCOEt, N₃; $\text{R} = \text{Me}$, Et.

Важно отметить, что соотношение региоизомерных аддуктов в реакции борнилена **114** с азидом ртути меняется на противоположное при его взаимодействии с ацетатом ртути. По мнению авторов⁸⁹, это обусловлено протеканием реакций по разным механизмам. Региохимические данные дают основание полагать, что азид ртути присоединяется к борнилену **114** по согласованной схеме через переходные состояния **C** и **D**. При этом переходное состояние **C** предпочтительнее ввиду меньших стерических препятствий.



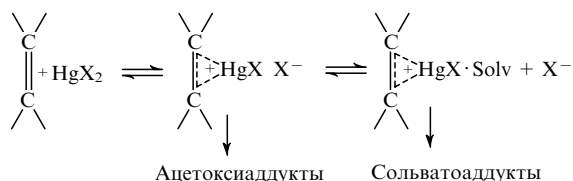
На основании соотношения региоизомеров в реакции борнилена **114** с ацетатом ртути в спиртах и уксусной кислоте авторы⁸⁹ предположили, что в реакциях с ацетатом и пропионатом ртути образуется меркуриевый интермедиат **E**, который затем превращается в указанные выше продукты реакции.



X = OAc, OCOEt.

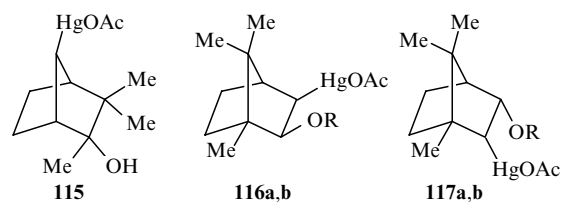
Именно при таком механизме возможно преимущественное образование продуктов реакции в результате атаки нуклеофилом положения 3, для которого стерический фактор имеет меньшее значение.

Изучена кинетика меркурирования борнилена⁹⁰ и циклогексена⁹¹ в различных растворителях (H₂O—MeCN, MeOH, EtOH, PrOH, AcOH) в присутствии ацетата натрия и перхлората лития. Введение в смесь NaOAc резко снижает скорость присоединения ацетата ртути к **114** и циклогексену в спиртах. При этом основным направлением меркурирования **114** становится образование ацетоксиаддуктов, а содержание сольватoadдуктов падает с 76% (в отсутствие NaOAc) до 19% (в 4·10⁻⁴ М AcONa).⁹¹ Предложена^{90,91} схема реакции с участием в качестве интермедиатов ионных пар и сольватированного иона ртути, подтвержденная методом стационарных концентраций.



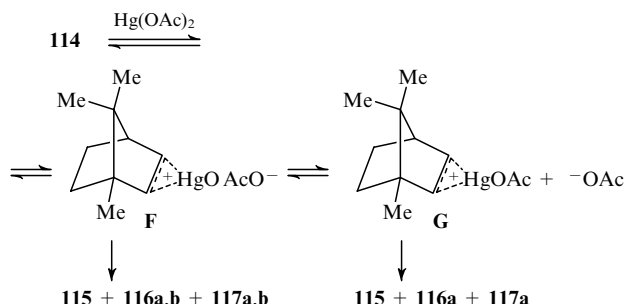
По мнению авторов⁹¹ влияние NaOAc на скорость образования продуктов реакции проявляется через эффект общего иона (X = OAc).

Изучена⁹² реакция ацетата ртути с борниленом **114** в смешанных растворителях THF—H₂O и MeCN—H₂O (75:25 по объему) и исследовано влияние добавок NaOAc на скорость реакции и состав образующихся продуктов. Установлено, что в смеси MeCN—H₂O добавки NaOAc уменьшают количество перегруппированного продукта **115** и кардинально изменяют соотношение между региоизомерными сольватoadдуктами **116a,b** и **117a,b**, стимулируя образование продуктов присоединения Hg(OAc)₂ по двойной связи борнилена.

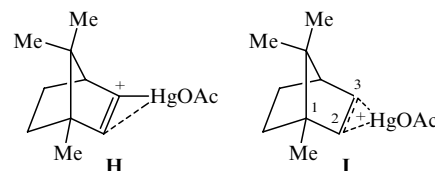


R = H (a), Ac (b).

Считают,⁹² что реакция ацетата ртути с борниленом **114** протекает с участием ионной пары **F** и свободного иона меркурия **G**, но эти интермедиаты имеют различное строение.

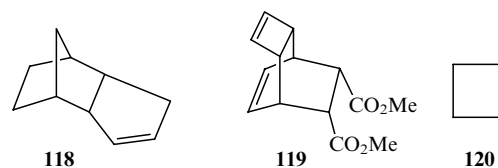


Значительное количество перегруппированного продукта **115** и преимущественное образование сольватoadдукта **116a** (в отсутствие добавки NaOAc) дают основание предполагать, что ион меркурия **G** имеет несимметричное строение **H**.⁹² При добавлении NaOAc, когда реакция протекает через ионную пару **F**, преимущественное образование сольватoadдукта **117a** и значительное подавление перегруппировки Вагнера—Меервейна, ведущей к продукту **115**, по-видимому, можно объяснить более симметричным строением катионного фрагмента **I** в ионной паре **F**.



Именно в интермедиате **I** стерические препятствия, создаваемые метильной группой в положении 1 для подхода нуклеофила (—OR), будут способствовать присоединению его к пространственно более доступному атому C(3) с преимущественным образованием продукта **117a**.⁹²

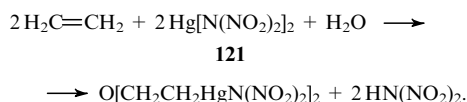
Исследована⁹³ кинетика реакции присоединения Hg(OAc)₂ к напряженным и ненапряженным олефинам в MeOH в присутствии NaOAc. На основании явления солевого эффекта сделано заключение, что в реакциях с ненапряженными алкенами — производными аллила, циклопентена и циклогексена — реагентом является ион ⁺HgOAc. В случае напряженных алкенов, таких как **118–120**, реагентом является Hg(OAc)₂.



На основании этих исследований предложены⁹³ механизмы реакции сольватомеркурирования алкенов различной структуры.

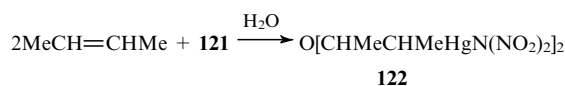
Недавно изучены реакции присоединения новой соли ртути — динитроамидата ртути (ДНАР, **121**) — к таким олефинам, как этилен, пропилен, *цис*- и *транс*-бут-2-ены и норборнен.⁹⁴ В качестве растворителя в большинстве случаев применяли воду, метанол и диэтиловый эфир.

При пропускании этилена в водный раствор ДНАР в течение 5 ч с выходом 51% осаждается ртутьсодержащее производное диэтилового эфира.

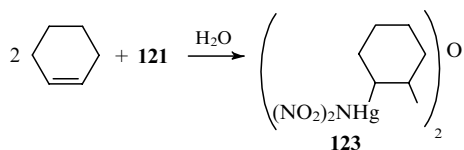


При действии пропилена на водный раствор ДНАР в осадок выпадает продукт неустановленного строения, неразрывимый в воде и обычных органических растворителях.

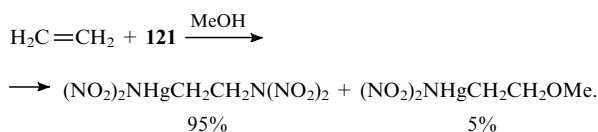
Присоединение ДНАР к *цис*- и *транс*-бутенам в воде приводит, как и в случае этилена, к соответствующим димеркурированным эфирам **122**, причем в зависимости от строения олефина образуются различные продукты присоединения, которые, по мнению авторов работы⁹⁴, представляют собой *трео*- и *эритро*-изомеры.



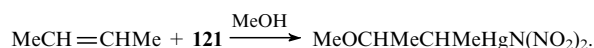
Продукт присоединения ДНАР к циклогексену в воде также представляет собой, по данным ИК-спектроскопии, меркуропроизводное соответствующего эфира **123**.⁹⁴



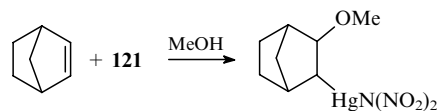
Оказалось, что при использовании в указанных выше реакциях MeOH, конкуренцию за промежуточно образующийся меркуриевый катион выигрывает не -OMe, а -N(NO₂)₂.⁹⁴ В результате при взаимодействии этилена с ДНАР в метаноле с выходом 95% образуется *N,N*-динитро-β-динитрамидмеркуроэтиламин и лишь с выходом 5% — продукт сопряженного метоксимеркурирования — 1-метокси-2-динитрамидмеркуроэтан.



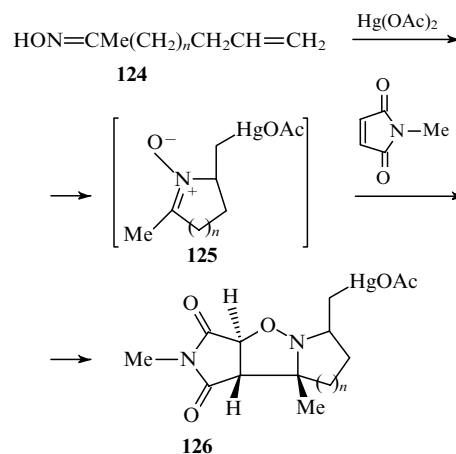
Сопряженное меркурирование с использованием ДНАР весьма чувствительно не только к природе растворителя, но и к строению олефина.⁹⁴ Так, соотношение продуктов присоединения ДНАР к алкенам в метаноле существенно меняется при переходе от этилена к его алкилпроизводным. По данным спектров ЯМР ¹H, для пропилена продукт метоксимеркурирования преобладает над соответствующим продуктом *N,N*-динитраминомеркурирования, а в случае с бут-2-енами образуются лишь продукты метоксимеркурирования.



Присоединение ДНАР к норборнену в MeOH протекает с образованием только продукта метоксимеркурирования с *экзо*-(*цис*-структурой).⁹⁴

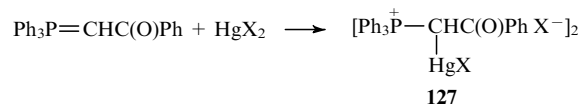


В результате присоединения Hg(OAc)₂ по двойной связи оксимов **124**, содержащих γ- или δ-алкенильные заместители, происходит циклизация образующихся промежуточных соединений в соответствующие циклические нитроны **125**. Последние *in situ* реагируют с *N*-метилмаленимидом (ТГФ, 60°C) с образованием меркурированных циклоаддуктов **126** в виде смеси *эндо*- и *экзо*-изомеров.⁹⁵



n = 1, 2.

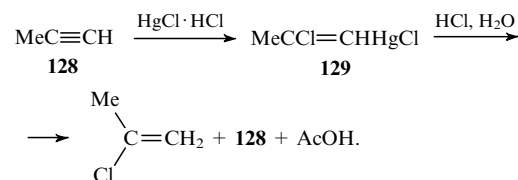
Присоединением солей ртути HgX₂ по двойной связи C=P, содержащейся в стабильных трифенилфосфониевых идидах, получены соответствующие солеобразные аддукты **127**, которые по данным РСА являются димерными.⁹⁶



X = Cl, I.

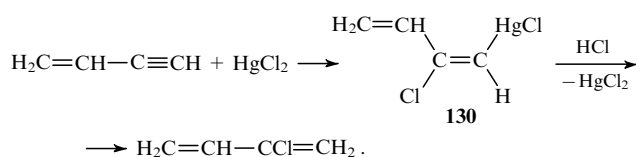
V. Присоединение солей ртути по связи C≡C

Данный метод является одним из самых общих и универсальных для синтеза непредельных ртутьорганических веществ, представляющих значительный научный интерес, например, для изучения стереохимических проблем в металлоорганической химии.^{3,6} В последние 10–15 лет работы в этом направлении продолжались. Так, исследована⁹⁷ реакция метилацетилена (**128**) с комплексом HgCl₂·HCl. Было показано, что поглощение **128** при температуре замерзания системы H₂O–HCl–HgCl₂ приводит к (*E*)-1-хлормеркуро-2-хлорпропену (**129**), который оказался малоустойчивым на воздухе.



Реакция соединения **129** с разбавленным раствором соляной кислоты приводит к 2-хлорпропену, исходному MeC≡CH и уксусной кислоте. Последняя образуется при гидратации MeC≡CH, выделяющегося из **129** вследствие β-элиминирования.

Взаимодействие сулемы с винилацетиленом дает продукт *E*-1,2-присоединения **130**.⁹⁷



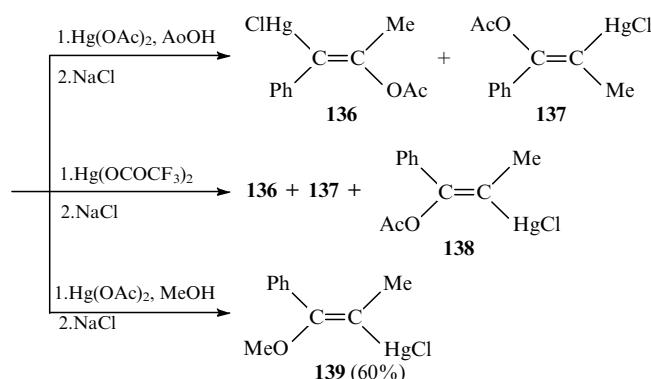
Соединение **130** оказалось более устойчивым по сравнению с **129** при хранении. Однако при действии KI оно разлагается с образованием исходного винилацетилена, а при действии HCl превращается в 2-хлорбута-1,3-диен.⁹⁷

Исследована реакция сопряженного алкоксимеркурирования 2-метилбут-1-ен-3-ина (**131**) ацетатом ртути в различных средах.⁹⁸ В спиртах образуется смесь продуктов **132–134**, а в кислотах — только один продукт **135** (схема 3).

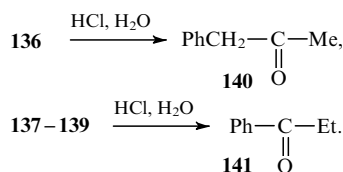
Аддукты **132–135** легко восстанавливаются NaBH₄ с образованием соответствующих непредельных соединений.⁹⁸

В серии работ^{99–101} исследована *E,Z*-стереохимия присоединения солей ртути к ацетиленовым углеводородам. Реакция метилфенилацетилена с ацетатом ртути в уксусной кислоте дает смесь изомеров **136, 137**, с трифторацетатом ртути — три изомера **136–138**, а с Hg(OAc)₂ в метаноле образуется только один продукт — (*Z*)-2-хлормеркуро-1-метокси-1-фенилпроп-1-ен (**139**).⁹⁹

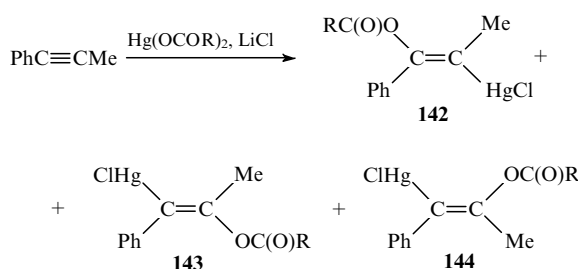
$\text{PhC}\equiv\text{CMe} \longrightarrow$



Протодемеркурирование алкена **136** в водном растворе HCl дает кетон **140**, а алкенов **137–139** — кетон **141**, кетоны идентифицировали методом ГЖХ.⁹⁹

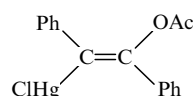


В результате исследования стереохимии реакции метилфенилацетилена с Hg(OCOR)₂ в уксусной и пропионовой кислотах выяснено,¹⁰⁰ что состав продуктов реакции определяется соотношением реагентов. При соотношении указанных реагентов, равном 2:1 (при R = Me), образуются только *E*-изомеры **142, 143** в соотношении 3:2. При соотношении 1:1 помимо продуктов реакции **142, 143** образуется также *Z*-изомер **144** (соотношение 86:8:6). При соотношении исходных реагентов 1:2 выход *Z*-изомера **144** увеличивается и достигает 15%.



R = Me, Et.

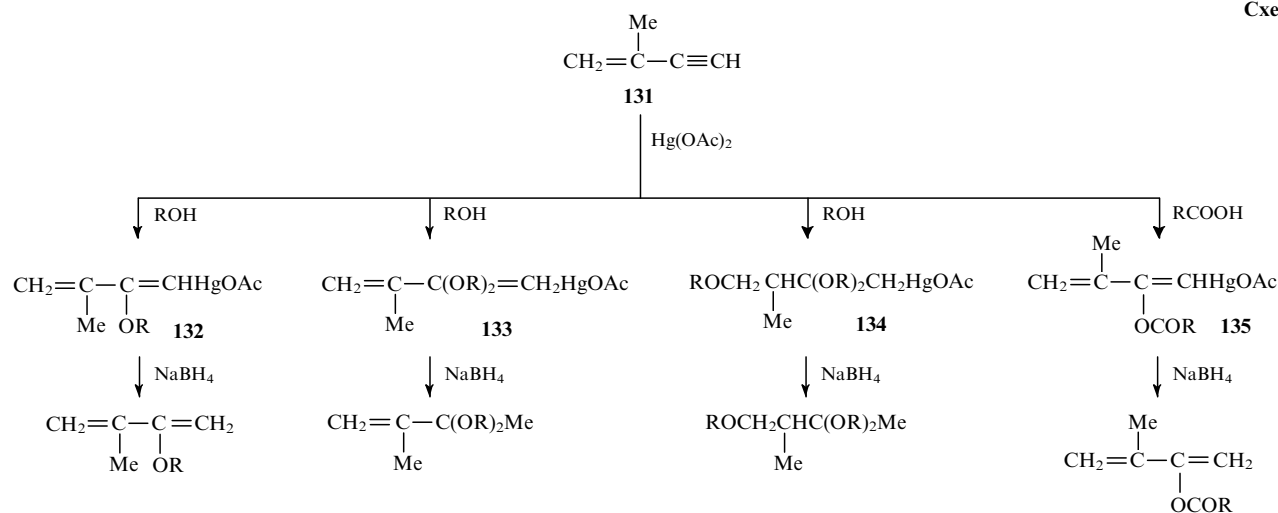
Реакция дифенилацетилена с ацетатом ртути в уксусной кислоте приводит только к *E*-аддукту.¹⁰¹



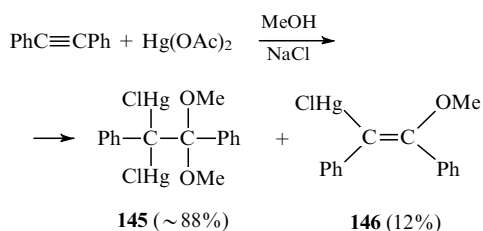
При исследовании реакций дифенилацетилена с солями ртути в спиртах ROH (R = Me, Et, Prⁱ) установлено,^{102, 103} что ацетат ртути в метаноле и этаноле взаимодействует с дифенилацетиленом с образованием соответствующих (β-алкоксивинил)меркуроаддуктов в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров. Трифторацетат ртути реагирует с дифенилацетиленом в этаноле и 2-пропаноле с высокой стереоселективностью с образованием *Z*-изомеров, строение которых установлено методом РСА.

В работе¹⁰⁴, вопреки данным¹⁰³, установлено, что основным продуктом реакции ацетата ртути с дифенилацетиленом

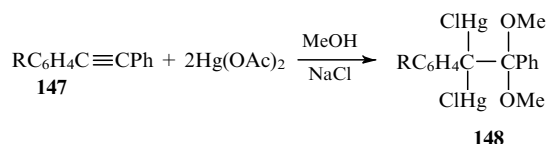
Схема 3



в метаноле является соединение, не содержащее двойной связи, а именно, 1,1-ди(хлормеркуро)-2,2-диметокси-1,2-дифенилэтан (**145**), который в условиях реакции (20°C, 24 ч) может частично превращаться в (*Z*)-1-хлормеркуро-2-метокси-1,2-дифенилэтен (**146**).

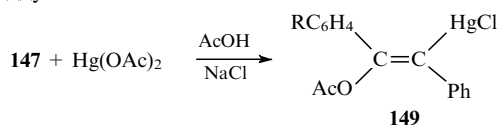


Изучены¹⁰⁵ реакции арилфенилацетиленов **147** с ацетатом ртути в метаноле и уксусной кислоте. Реакция в метаноле имеет необычную региохимию в результате присоединения электрофильного фрагмента $^+\text{HgOAc}$ к атому углерода, имеющему замещенный фенильный радикал. Продуктом реакции является насыщенное соединение **148**.

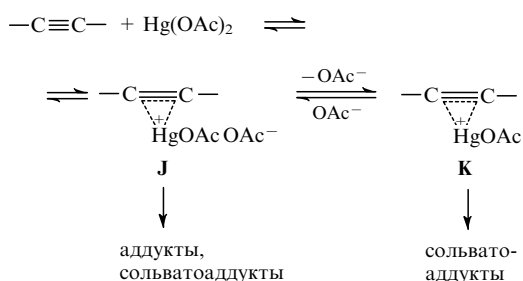


R = 4-Me, 4-OMe.

В уксусной кислоте реакция протекает с образованием *E*-аддуктов **149**.¹⁰⁵



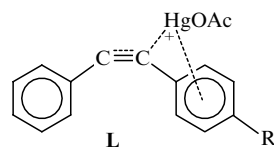
В работе¹⁰⁵ исследована также кинетика реакций и проведен анализ кинетических данных. Для реакции в метаноле определено влияние добавок ацетата натрия на скорость образования и строение продуктов **148**, **149**. Показано, что добавки NaOAc уменьшают скорость реакции, которая становится минимальной при концентрации соли $3.0 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л⁻¹. Для реакции в уксусной кислоте при той же концентрации NaOAc замедления не наблюдается.¹⁰⁵ Вероятно, это объясняется особенностями метоксимеркурирования ацетиленовых соединений, для которых, как мы считаем, справедлива та же общая схема сопряженного меркурирования, что и для алкенов,⁹¹⁻⁹³ детально рассмотренная в предыдущем разделе.



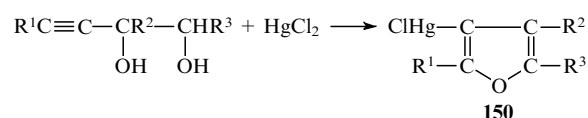
В уксусной кислоте интермедиатом, по-видимому, является только ионная пара **J**, которая в метаноле диссоциирует на анион ^-OAc и катион **K**. В случае ионной пары **J** тройная связь разрывается незначительно и положительный заряд находится главным образом на атоме ртути. В метаноле ионная пара **J** быстрее переходит в катион **K**, чем превращается в соответствующие продукты реакции, однако при предельных концентрациях ацетата натрия реакция протекает, вероятно, преимущественно через ионную пару **J** (как и в уксусной кислоте), которая, являясь менее реакционноспо-

собной по сравнению с катионом **K**, медленнее превращается в аддукты и сольватоаддукты.

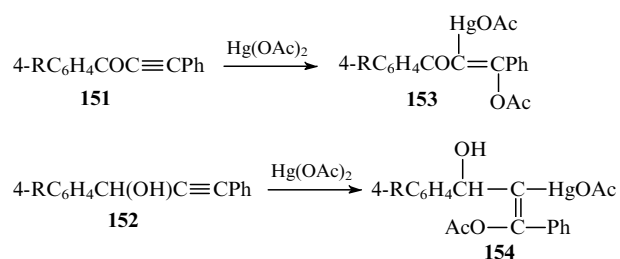
Необычную региохимию соединений **148** можно объяснить, если принять, что свободный ион меркурения **K**, как и в реакциях с алкенами,⁹² имеет несимметричное строение. В этом случае между электрофильным фрагментом интермедиата **L** и бензольным кольцом с более высокой электронной плотностью возможно образование π -комплекса, дальнейшего превращения которого приводит к продуктам **148**.¹⁰⁵



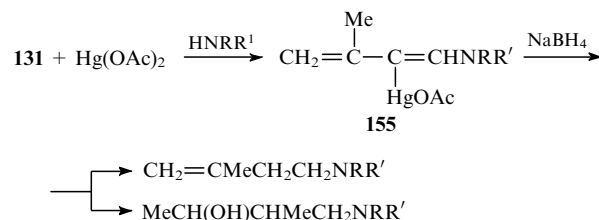
Взаимодействие эквимольных количеств 1,2-диалкил-3-бутин-1,2-диола с сулемой в спирте приводит к соответствующим производным меркурированного фурана **150** с высокими выходами.¹⁰⁶



Интересны и другие реакции функционально замещенных ацетиленов с солями ртути. Так, взаимодействие кетонов **151** или спиртов **152**, содержащих тройную связь, с ацетатом ртути в уксусной кислоте приводит¹⁰⁷ только к *E*-аддуктам **153**, **154**, которые при взаимодействии с гидразингидратом дают соответствующие 5-(4-*R*-фенил)-3-фенилпиразолы.



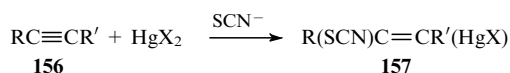
Исследовано присоединение аминов к соединению **131** в присутствии ацетата ртути.¹⁰⁸ Предполагают, что в результате реакции происходит сопряженное аминеркурирование енина **131** с образованием ртутьорганических сопряженных диенов **155**.



R = R' = Me, Et; R + R' = (CH₂)₅, (CH₂)₂O(CH₂)₂.

Демеркурирование аддуктов **155** NaBH₄ в щелочной среде приводит к алкенаминам и аминспиртам,¹⁰⁸ труднодоступным другими методами.

При взаимодействии ацетилена и его производных **156** с солями ртути HgX₂ в присутствии роданид-аниона получены продукты тиоцианатомеркурирования **157**.^{109, 110} Образование этих соединений протекает региоселективно (по правилу Марковникова) и стереоспецифично (*E*-изомер).



$\text{R} = \text{R}' = \text{H}$; $\text{R} = \text{Bu}$, $\text{R}' = \text{H}$; $\text{R} = \text{OAc}$, $\text{R}' = \text{H}$; $\text{R} = \text{R}' = \text{Et}$;

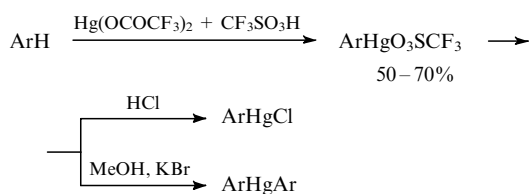
$\text{X} = \text{Cl}$, SCN .

Группа HgX легко замещается на водород с сохранением конфигурации при действии на **157** сильных кислот (H_2SO_4 , HBF_4) и NaBH_4 , а также на галогены при действии иода и брома в пиридине или CuCl_2 в ацетонитриле.¹⁰⁹

VI. Меркурирование ароматических соединений

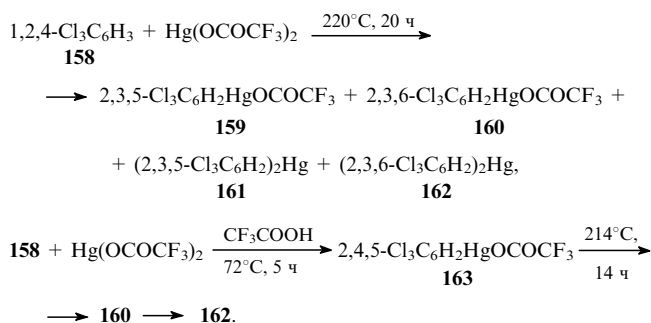
Многие ароматические соединения (бензоидные и небензоидные) способны вступать с солями двухвалентной ртути в реакцию меркурирования, приводящую к арилзамещенным РОС. Область применения данной реакции очень широка.

За последние 15 лет описано много новых примеров реакций меркурирования ароматических соединений, что свидетельствует об актуальности исследований в этом направлении. Так, осуществлено меркурирование полифторзамещенных бензола смесью трифторацетата ртути и фторсульфоновой кислоты, взятых в соотношении 1 : 2.¹¹¹



$\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$, 4- MeC_6F_4 , $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$, 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{F}_4$, 3- BrC_6F_4 , 4- HOC_6F_4 , 4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{F}_4$, 3- HOCC_6F_4 , 4- MeOC_6F_4 .

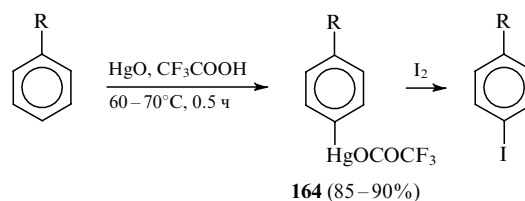
Меркурированием 1,2,4-трихлорбензола (**158**) при нагревании с избытком трифторацетата ртути получена смесь ртутьорганических полимеров, из которой экстракцией бензолом или ксилолом выделены индивидуальные РОС — **159–162**.¹¹²



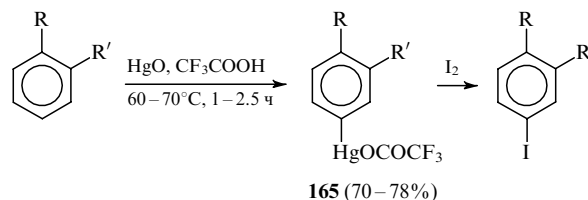
Положение меркуротрифторацетатной группы в соединениях **159–162** определено их реакцией с иодом. Действием трифторацетата ртути на **158** при кипячении в CF_3COOH в результате региоспецифичной реакции образуется соединение **163**, которое при кипячении в избытке хлорида **158** изомеризуется в **160** с последующей его симметризацией в **162**.¹¹² Строение указанных РОС доказано независимым синтезом их через литийорганические соединения или реакцией Несмеянова.¹¹²

Другие производные бензола (как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными заместителями) легко меркурируются при нагревании со смесью HgO и CF_3COOH с образованием РОС **164** и **165**.¹¹³ При этом

меркурирование подчиняется обычным закономерностям^{3,7} ориентации электрофильного замещения.

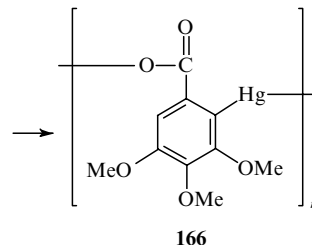
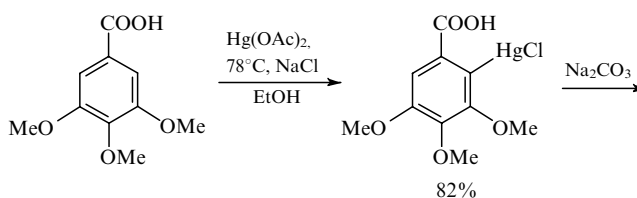


$\text{R} = \text{H}$, Me , OMe , Ph , Cl ;



$\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{COOH}$; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{COOH}$; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Cl}$.

Также сравнительно легко меркурируется ацетатом ртути 3,4,5-триметоксибензойная кислота с образованием 2-хлормеркуро-3,4,5-триметоксибензойной кислоты, которая при действии карбоната натрия в ацетоне превращается в полимерное РОС **166**.¹¹⁴



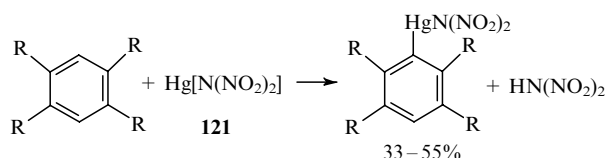
$n = 5-7$.

Взаимодействие бензола и его производных^{115,116} со смесью оксида ртути и трихлоруксусной кислоты при нагревании (60–70°C) приводит с выходами 90–100% к соответствующим продуктам меркурирования



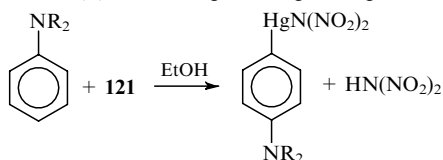
$\text{Ar} = \text{Ph}$, 4- MeC_6H_4 .

Исследована⁹⁴ меркурирующая способность динитроамидата ртути (**121**) в отношении ряда ароматических соединений. При этом установлено, что бензол не меркурируется эфирным раствором ДНАР, так как при длительном кипячении ДНАР с бензолом процесс разложения ртутной соли опережает реакцию меркурирования. Однако кипячение водного раствора ДНАР с бензолом в течение 2 ч приводит к продукту мономеркурирования в бензольное кольцо (выход 55%).⁹⁴ Более нуклеофильный 1,2,4,5-тетраметилбензол легко меркурируется при кипячении в метанольном растворе ДНАР. Эта реакция протекает даже в эфире при комнатной температуре.⁹⁴



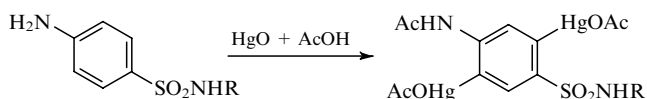
R = H, Me.

Очень легко (за несколько минут⁹⁴) происходит ртутирование в пара-положение анилина и *N,N*-диметиланилина с помощью ДНАР в спиртовом растворе.



R = H, Me.

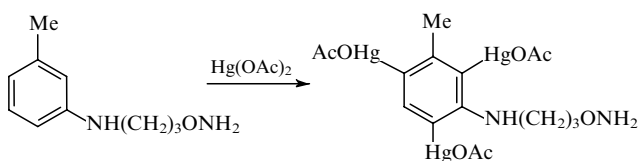
Осуществлено¹¹⁷ ртутирование большой серии сульфаниламидных препаратов нагреванием их с HgO в уксусной кислоте. При этом получены димеркурированные соединения.



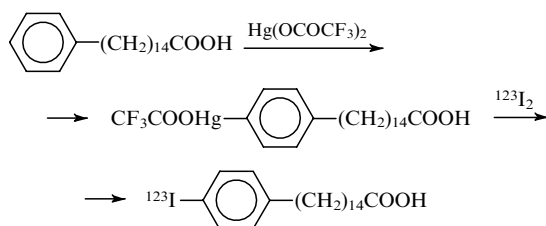
R = H, C(=NH)NH₂, , , .

Синтезированы 3-ацетоксимеркуро- и 3-хлормеркуро-5-нитросалициловые альдегиды ртутированием 5-нитросалицилового альдегида ацетатом ртути.¹¹⁸ Данные ртутьорганические вещества предложено использовать для одновременного введения ртути и чувствительных к pH функциональных групп в белки, не содержащие тиольных групп, для изучения строения белков.¹¹⁸

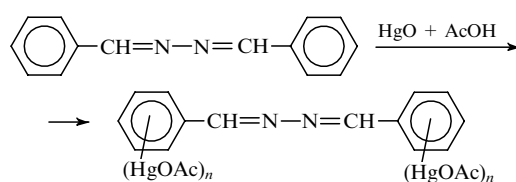
С целью получения ртутьсодержащих реагентов для определения карбонильных групп при биохимических исследованиях осуществлено ртутирование *O*-замещенного гидроксилamina, который позволяет в мягких условиях вводить в белки аминоксигруппы.¹¹⁹



С целью получения радиофармацевтических препаратов, меченных радиоактивным иодом ¹²³I, синтезирована 15-(4-иодфенил)пентадекановая кислота путем ртутирования 15-фенилпентадекановой кислоты трифторацетатом ртути и последующей обработки радиоактивным иодом.¹²⁰

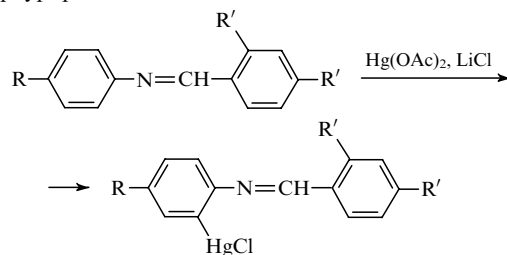


Меркурирование бензальазина HgO в ледяной уксусной кислоте при 37–39°C за 3 ч приводит к нерастворимым во многих растворителях полимеркурированным соединениям, разлагающимся при 200°C без плавления.¹²¹



$n = 2-5$.

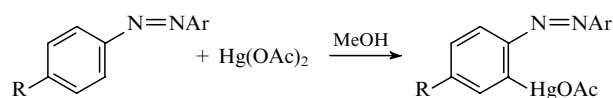
В отличие от этого ареновые азометины при взаимодействии с ацетатом ртути в спиртах (MeOH, EtOH) образуют с выходами 80–92% соответствующие продукты орто-моно-меркурирования *N*-замещенного бензольного кольца.¹²²



R = H, Me, OMe, Cl, Br, I; R' = OMe, NO₂.

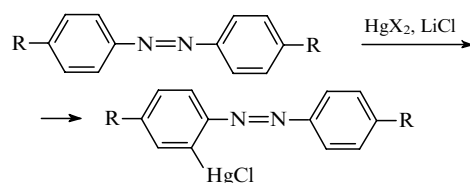
Из расчетов методом MINDO региоселективности меркурирования *N*-(бензильден)анилина, *N*-(бензильден)-2-толуидина и *N*-(4-нитробензильден)-2-метоксианилина следует, что электронная плотность в *N*-замещенном фенильном кольце в стабильной конформации больше,¹²³ и меркурирование по этому фрагменту предпочтительнее.¹²²

Меркурирование ароматических азосоединений ацетатом или трифторацетатом ртути при кипячении в метаноле приводит только к мономеркурированным соединениям.^{124, 125}



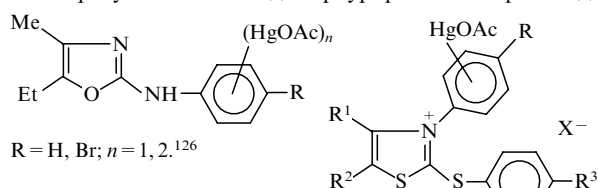
R = Me, NO₂, COOH;

Ar = 2,4-(HO)₂C₆H₃, 3,4,5-(HO)₃C₆H₂, α-C₁₀H₇, β-C₁₀H₇;

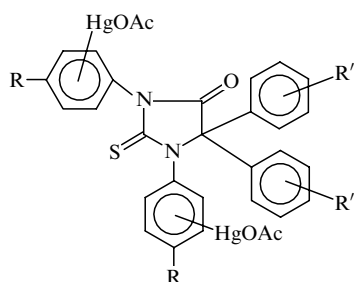


R = Bu, C₁₀H₂₁, OBu, OC₈H₁₇; X = OAc, OCOCF₃.

Для усиления фунгицидной и бактерицидной активности потенциальных пестицидов осуществлено меркурирование ряда гетероциклических соединений ацетатом ртути в уксусной кислоте.^{126–130} При этом ртуть замещает атом водорода фенильного ядра, связанного с атомом азота гетероцикла или с атомом азота аминогруппы в пара- (если оно свободно) или орто-положении. В зависимости от соотношения реагентов образуются моно- и димеркурированные производные.

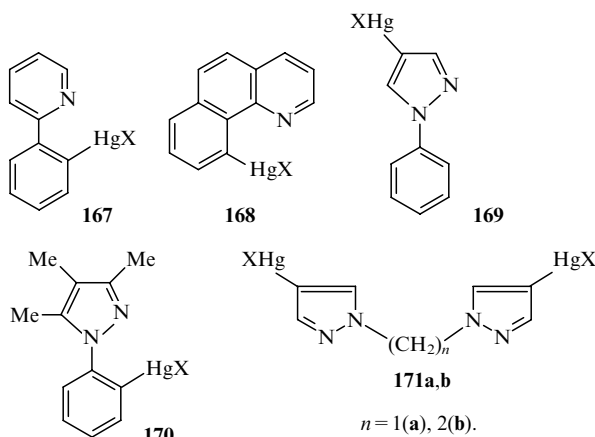


R¹ = Me, R² = Et; R¹ = R² = Me; R³ = H, Hal, Me, OMe, NO₂, COOH.¹²⁷



R, R' = H, Alk, Hal, NO₂, COOH, OH, C₁₀H₇.^{128–130}

При меркурировании 2-фенилпиридина, бензо[*h*]хинолина, 1-фенилпиразола, 3,4,5-триметил-1-фенилпиразола, бис(пиразол-1-ил)метана и 1,2-[бис(пиразол-1-ил)]этана ацетатом ртути в спирте с выходами 50–90% получены соответствующие ПОС **167–171a,b**.^{131, 132}

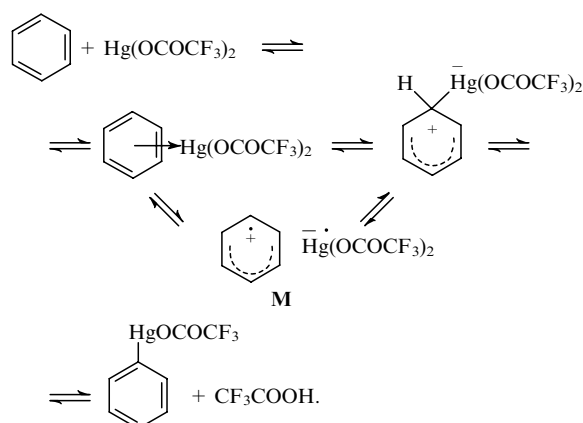


X = OAc, Cl.

Из данных работ^{131, 132} сложно вывести какие-либо закономерности. Однако отметим, что, как и в предыдущих работах^{126–130}, при наличии в молекуле арильного и гетероциклического фрагментов меркурирование (независимо от природы заместителя в бензольном кольце) протекает именно по бензольному кольцу и не затрагивает гетероциклического. Лишь при отсутствии в структуре меркурируемого соединения активированного бензольного кольца меркурирование протекает по гетероциклу (образование соединений **169**, **171a,b**). Отметим, что как и для большинства пиразолов, вступающих в реакции *S_E*, направление замещения определяется, как видно из структуры продуктов меркурирования, преимущественно пиридиновым атомом азота.

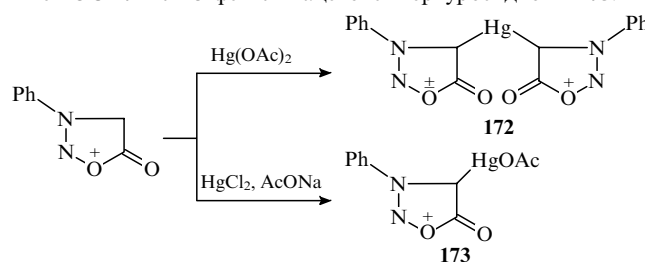
Сопоставляя данные работ^{126–130} и работ^{131, 132}, можно заметить, что в случае соединений **167**, **168**, **170** вообще не наблюдается образование пара-изомеров, тогда как в работах^{126–130} отмечалось их преимущественное образование.

Специальным исследованием методом ЭПР было показано, что при взаимодействии трифторацетата ртути с некоторыми аренами — аценафthenом, антраценом, бифенилом, *n*-терфенилом, пираценом, гексагидропираценом и триптиценом — в трифторуксусной кислоте сначала происходит образование ион-радикалов типа **M**, а затем эффективное меркурирование перечисленных аренов. На основании этого предложена¹³³ следующая схема меркурирования бензоидных ароматических систем с помощью трифторацетата ртути, которая включает общеизвестные^{3, 7} стадии образования π- и σ-комплексов в соответствующих *S_E*-реакциях.



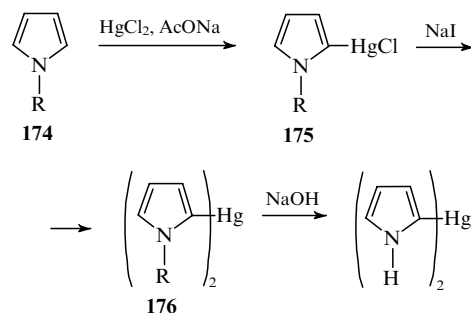
Таким образом, представленные выше данные показывают, что реакции ароматического электрофильного меркурирования, в принципе, могут иметь окислительно-восстановительную стадию. Однако этот вывод, по-видимому, справедлив только для наиболее активных ароматических углеводородов¹³³ и электрофильных агентов, обладающих достаточно выраженными окислительными свойствами.

Гетероциклические соединения, содержащие π-электроно-избыточные системы, также легко меркурируются солями ртути.³ В частности, 3-фенилсиднон меркурируется сулемой или ацетатом ртути в метаноле.¹³⁴ В зависимости от условий реакции и соотношения реагентов образуются полноразмещенные ПОС **172** или 3-фенил-4-ацетоксимеркурисидноны **173**.



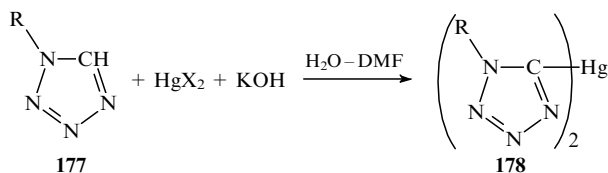
Сиднон **173** обладает высокой антибактериальной активностью против *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.¹³⁴

В аналогичных условиях *N*-замещенные пирролы **174** меркурируются¹³⁵ в положение 2. Полученные ПОС **175** легко симметризируются при действии NaI в ацетоне с образованием ПОС **176**, которые при взаимодействии со щелочью дают бис(пиррол-2-ил)ртути.



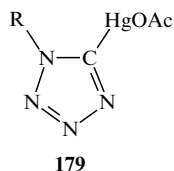
R = Ac, O₂SPh.

1-Замещенные тетразолы **177** гладко меркурируются при комнатной температуре солями ртути в щелочной среде по атому углерода цикла с образованием симметричных С-ртугтетразолов **178**, независимо от соотношения реагентов.¹³⁶



R = Me, Ph; X = Br, I, AcO.

В нейтральной и кислой средах меркурирование тетразолов **177** идет в более жестких условиях с образованием в зависимости от соотношения реагентов либо соединений **178**, либо 5-ацетоксимеркуропроизводных **179**.¹³⁶

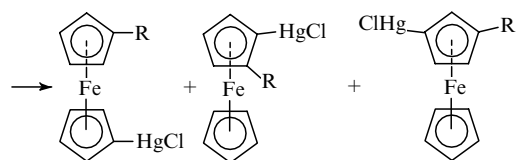
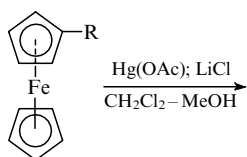


Интересно, что 2-замещенные тетразолы в подобные реакции в описанных условиях¹³⁶ не вступают.

Шестичленные π -электронные гетероциклические соединения, являясь в основном электронодефицитными, с трудом меркурируются в жестких условиях. Так, описано¹³⁷ С-меркурирование 2,4-диметоксипиримидина ацетатом ртути при кипячении в уксусной кислоте с образованием 5-ацетоксимеркуро-2,4-диметоксипиримидина. Изучены¹³⁸ различные методы прямого С-меркурирования производных пиримидина — урацила, 2-тиоурацила, *S*-этил-2-тиоурацила, — а также производного пурина — теобромона. Использовались следующие реагенты: $\text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, $\text{HgO} + \text{CF}_3\text{COOH}$, $\text{Hg}(\text{OAc})_2 + \text{HClO}_4$, $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$. Оказалось, что только урацил эффективно меркурируется, давая после обработки реакционной смеси KCl с выходом 85% 5-хлормеркуроурацил. В других случаях при меркурировании производных пиримидина образуется смесь *C*(5)- и *N*-меркурированных соединений с невысокими выходами.¹³⁸ Полученные ртутьсодержащие гетероциклы использовали¹³⁸ для синтеза соответствующих иодпроизводных действием на них кипящим водным раствором KI_3 .

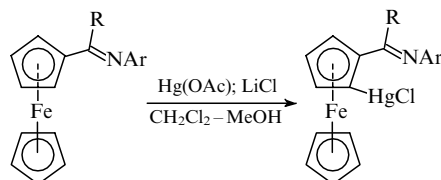
В работе¹³⁹ изучено действие меркурирующей системы — смеси ацетата ртути с CF_3COOH (1:1) — на ферроцен. Установлено, что при соотношении названных реагентов 1:1:1 в эфирно-спиртовой смеси при комнатной температуре ферроцен гладко меркурируется, образуя с выходом 86% только мономеркурированный продукт — ацетат ферроценилртути. В аналогичных условиях,¹³⁹ но при соотношении реагентов 2:2:1, образуется с выходом 67% только димеркурированный продукт — 1,1'-диацетоксимеркуроферроцен. Данные соединения представляют значительный репаративный интерес для синтеза производных ферроцена.

Меркурирование арилферроценов действием $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ в смеси CH_2Cl_2 — MeOH с последующей обработкой реакционной смеси водным раствором LiCl приводит к смеси трех изомерных POC , которую удалось разделить хроматографически.¹⁴⁰



R = Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄.

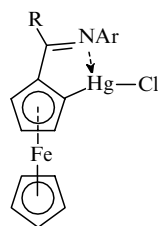
Описано^{141–146} меркурирование ацетатом ртути азометинов ферроценового ряда. Во всех случаях после добавления в реакционную смесь LiCl были выделены соответствующие 2-хлормеркуропроизводные с выходами 60–85%.



R = H, Me, Ph; Ar = 4-MeOC₆H₄, 4-MeC₆H₄, Ph, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-IC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 3-ClC₆H₄, 3-BrC₆H₄, 3-NO₂C₆H₄, α -C₁₀H₇, β -C₁₀H₇, 2-ClC₆H₄.

Строение синтезированных веществ изучено методами ЯМР ¹H, ¹³C и РСА.^{141, 144–146} В частности, на основании исследования спектров ЯМР ¹³C для трех серий 2-хлормеркуроферроценилиминов (R = H, Me, Ph) найдена хорошая линейная корреляция между величинами химических сдвигов атомов углерода ферроценильного фрагмента и гамметовскими константами σ_m и σ_p заместителей в ареновом кольце.¹⁴⁵

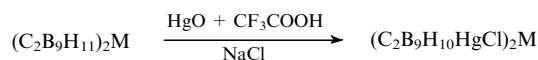
На основании данных РСА ряда 2-хлормеркуроферроценилиминов обнаружена внутримолекулярная координационная связь между атомами Hg и N (2.087 Å), которая оказалась на 0.35–0.45 Å короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов азота и ртути.^{141, 144, 146}



R = H, Me, Ph; Ar = Ph, 4-ClC₆H₄.

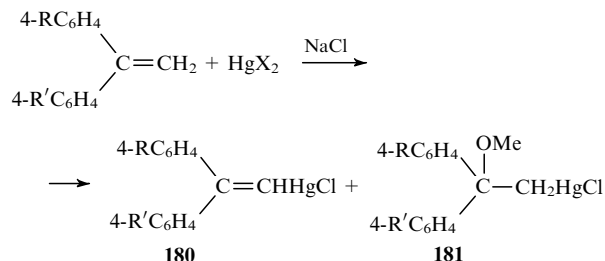
Реакцией пентаметилрутеноена с ацетатом ртути (мольное соотношение 1:5) в смеси этанола с эфиром (1:1) получен с выходом 88% пентакис(ацетоксимеркуро)пентаметилрутеноен,¹⁴⁷ который галогенируется при действии KI_3 или KBr_3 с образованием соответствующих пентагалогенпентаметилрутеноенов. Структура соединений установлена методом РСА.

Осуществлено¹⁴⁸ прямое меркурирование *o*- и *m*-карборанов под действием HgO в CF_3COOH , приводящее к замещению атома водорода у атома бора в положении 9 карборанового ядра на ртуть. В это же положение и в тех же условиях протекает меркурирование дикарборанильных комплексов Fe(III) ,¹⁴⁹ Ni(IV) и Co(III) .¹⁵⁰



M = Fe, Ni, Co.

Избыточной π -электронной плотностью обладают и 1,1-диарилэтены, благодаря чему удается осуществить их электрофильное винилмеркурирование при действии эквивалентного количества HgX_2 в ацетонитриле или в смеси эфир – ТГФ с образованием соединений **180**.¹⁵¹



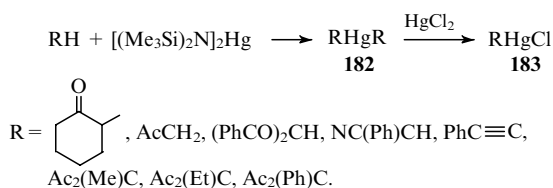
R = R' = H, Me, Cl, MeO; R = F, R' = MeO;

R = Cl, R' = Me; X = BF₄, CF₃COO.

Если реакцию проводить в метаноле, то в результате электрофильного замещения и сопряженного присоединения соли ртути по двойной связи образуется смесь продуктов **180** и **181**, соотношение которых зависит от соотношения исходных реагентов.¹⁵¹

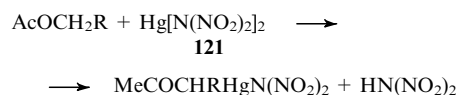
VII. Меркурирование СН-кислот

Помимо ароматических соединений, меркурированию могут подвергаться соединения с подвижными атомами водорода, способные давать устойчивый карбанион.¹⁵² Круг этих соединений оказался достаточно широким,^{4–7} он постоянно увеличивается в связи с синтезом новых веществ и поиском новых меркурирующих агентов. В частности, изучены^{153, 154} реакции α -меркурирования большого числа СН-кислот с $pK_a < 29$ при помощи $[(Me_3Si)_2N]_2Hg$, в результате которых с выходами 50–85% синтезированы симметричные полноразмещенные РОС **182**.³ Нагревание соединений **182** с $HgCl_2$ в воде или этаноле приводит к соответствующим хлормеркуропроизводным **183**.¹⁵³

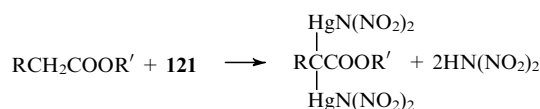


Ввести в данную реакцию более слабые СН-кислоты — ацетонитрил и пинаколин ($pK_a > 31$) — не удалось.¹⁵³

Недавно было обнаружено,⁹⁴ что ДНАР легко меркурирует соединения с подвижными атомами водорода, такие как ацетон, ацетилацетон, малоновый эфир, нитроуксусный и нитромалоновый эфиры в неполярных и полярных органических растворителях, а также в воде. Меркурирование ацетона и ацетилацетона ДНАР при комнатной температуре в эфире приводит к замещению только одного атома водорода, а меркурирование нитроуксусного и малонового эфиров в тех же условиях дает димеркурированные продукты.⁹⁴



R = H, Ac.

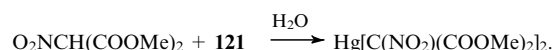


R = NO₂, R' = Me; R = COOEt, R' = Et.

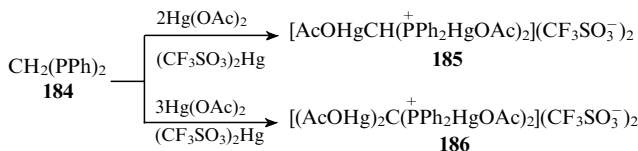
Реакция малонового эфира с ДНАР в воде⁹⁴ приводит лишь к олигомерным продуктам, элементный анализ которых приблизительно отвечает формуле:



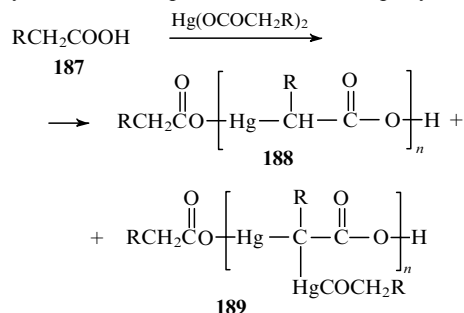
Нагревание ДНАР в течение 30 мин с малоновым эфиром без растворителя при 100°C дает труднорастворимый продукт, вообще не содержащий группу N(NO₂)₂ и являющийся, по мнению авторов работы⁹⁴, полимером $[-CR_2Hg-CR_2Hg-]_n$. При меркурировании ДНАР диметилового эфира нитромалоновой кислоты в воде сразу образуется полноразмещенное симметричное РОС.⁹⁴



Осуществлено¹⁵⁵ С-меркурирование бис(дифенилфосфино)метана (**184**) смесью (AcO)₂Hg и (CF₃SO₃)₂Hg в метаноле при соотношении реагентов 1 : 2 : 1 и 1 : 3 : 1. В результате с количественными выходами получены ди- и тримеркурированные соединения **185**, **186**, строение которых подтверждено данными спектроскопии ЯМР ³¹P и ¹⁹⁹Hg.

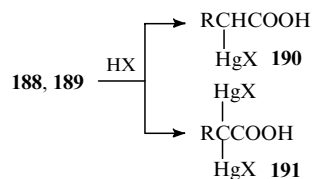


Изучено^{156–158} меркурирование некоторых алифатических карбоновых кислот **187**. В результате прямого меркурирования **187** при нагревании (120°C, 5–6 ч) с $Hg(OCOCH_2R)_2$ получены олигомеры **188** со следами продукта **189**.



R = H, Me, Et, Pr, Prⁱ, n = 4–10.

При взаимодействии олигомеров **188** и **189** с 0.1 M раствором HCl или HNO₃ образуются с высокими выходами (50–76%) мономерные РОС **190**, **191**.



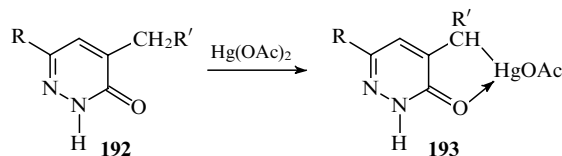
X = Cl, NO₃.

Таким образом, совокупность описанных выше реакций можно рассматривать как удобный метод α -меркурирования простейших алифатических карбоновых кислот.

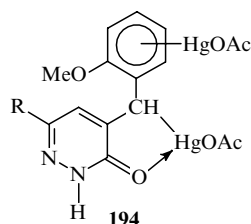
Весьма интересны реакции с участием СН-кислотных групп ряда гетероциклических соединений. Так, при взаимодействии 3-R-5-(R'CH₂)-пиридазин-1H-6-онов **192** с ацетатом

ртути при кипячении реагентов в уксусной кислоте происходит С- α -меркурирование по CH_2 -группе,¹⁵⁹ благодаря электроноакцепторному влиянию пиридинового цикла, увеличивающему подвижность атомов водорода в α -положении заместителя.

Если бензольное ядро в молекуле **192** активировано электронодонорными заместителями, то оно также подвергается меркурированию.¹⁵⁹ Так, при меркурировании пиридина **192** ($\text{R}' = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) наряду с продуктом меркурирования по CH -кислотной группе **193** образуется и продукт димеризации **194**.

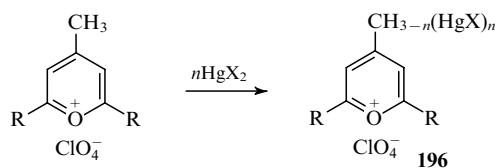
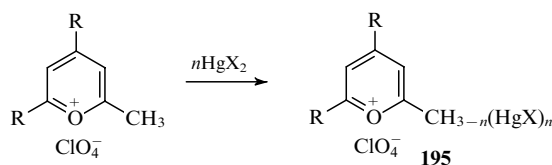


$\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$.

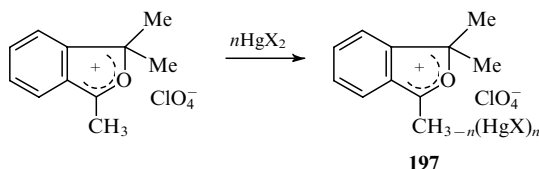


Строение соединений **193** и **194** установлено на основании данных ЯМР ^1H , УФ- и ИК-спектроскопии.¹⁵⁹

Меркурирование перхлоратов α - и γ -метилпирилия,¹⁶⁰ а также соли 1-метилфталилия¹⁶¹ приводит к соответствующим перхлоратам ртути содержащих метилпирилия и фталилия **195**–**197**. Реакции легко протекают при непрерывном кипячении солей гетероциклических катионов и HgX_2 в этаноле¹⁶⁰ или в ледяной уксусной кислоте.¹⁶¹ При этом в зависимости от соотношения реагентов образуются моно-, ди- и тримеризированные соединения **195**–**197** с выходами 60–100% от теоретического.



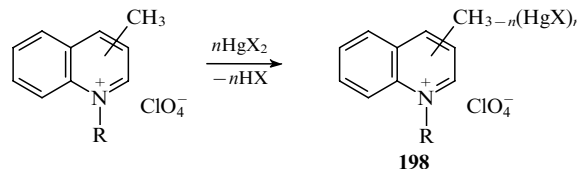
$\text{R} = \text{Ph}, 4\text{-EtOC}_6\text{H}_4, \text{Me}$; $n = 1-3$, $\text{X} = \text{OAc}, \text{OCOCF}_3$.



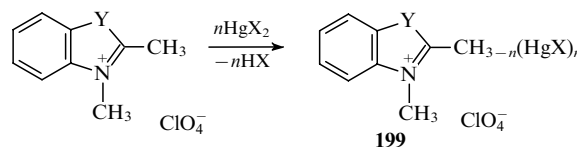
$\text{X} = \text{OAc}, \text{OCOCF}_3$; $n = 1, 2$.

Интересно отметить, что в случае 1,3,3-триметилфталилий-катиона меркурированию подвергается только метильная группа в положении 1. Метильные группы в положении 3 не меркурируются даже при использовании избытка меркурирующего агента, что, вероятно, объясняется более низкой подвижностью атомов водорода этих групп.

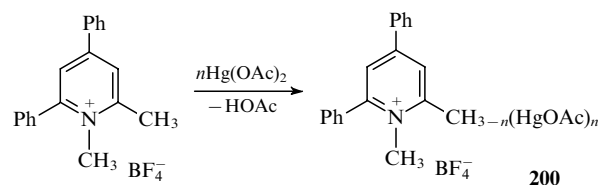
В аналогичных условиях осуществлено меркурирование солей 2- и 4-метилхинолина,¹⁶² 1,2-диметилбензоксазолия, 1,2-диметилбензотиазолия и 1,2,3-триметилбензимидазолия,¹⁶³ а также 1,2-диметил-4,6-дифенилпиридиния¹⁶⁴ ацетатом или трифторацетатом ртути, приводящее к образованию соединений **198**–**200** соответственно.



$\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$; $\text{X} = \text{OAc}, \text{OCOCF}_3$; $n = 1-3$.

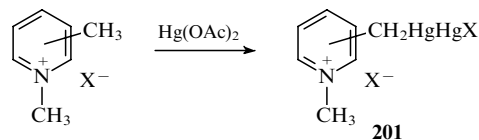


$\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{NMe}$; $\text{X} = \text{OAc}, \text{OCOCF}_3$; $n = 1-3$.



$n = 1-3$.

Однако при меркурировании в тех же условиях солей 1,2- и 1,4-диметилпиридиния были получены¹⁶⁴ устойчивые при комнатной температуре соли **201** со связью $\text{Hg}-\text{Hg}$.



$\text{X} = \text{I}, \text{ClO}_4, \text{OAc}$.

Отметим, что во всех перечисленных гетероциклических системах меркурированию всегда подвергается только метильная группа, находящаяся в α - или γ -положении по отношению к гетероатому. При этом никогда не наблюдалось меркурирования алкильной группы (Me, Et), связанной непосредственно с атомом азота цикла.

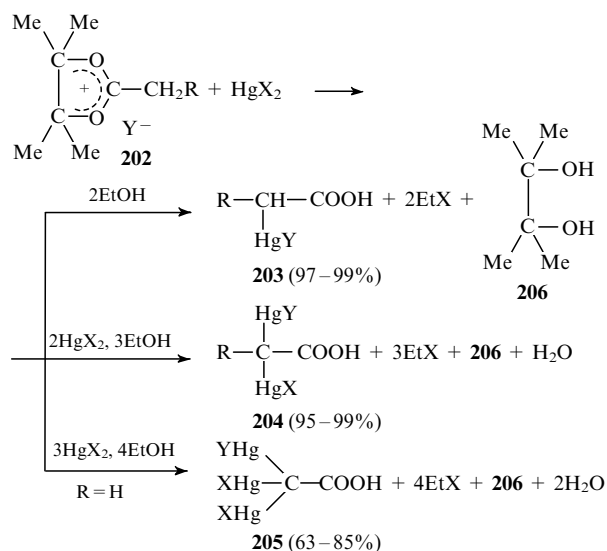
Строение солей **195**–**201** установлено^{160–164} на основании изучения их химических свойств и из данных элементного анализа, ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии. Данные соли представляют preparativный интерес для получения функционально замещенных солей гетероциклических катионов, поскольку ртутьсодержащие группировки могут сравнительно легко замещаться на другие радикалы.³

Кроме того, исследования противомикробной активности α -алкилмеркурированных солей пирилия **195**, **196**, пиридиния **200**, **201**, хинолина **198** и бензозолиев **199** показали,¹⁶⁵ что данная группа ртутьсодержащих гетероциклических соединений обладает ярко выраженным противомикробным действием с более широким, по сравнению с известными препаратами, спектром активности.

Несколько необычные результаты были получены¹⁶⁶ при меркурировании ацетатом или трифторацетатом ртути 2-алкилзамещенных солей 4,4,5,5-тетраметил-1,3-диоксоляния (**202**). В этом случае в процессе меркурирования при кипячении реагентов в этаноле происходит раскрытие 1,3-диоксолянинового кольца, в результате чего с высоким выходом образуются α -меркурозамещенные карбоновые

кислоты **203**–**205**, этиловые эфиры уксусной или трифторуксусной кислоты и пинакон (**206**). При этом в зависимости от мольного соотношения реагентов получают моно- (**203**), ди- (**204**) и тримеркурированные (**205**) карбоновые кислоты. В их состав по данным элементного анализа и ИК-спектров¹⁶⁶ всегда входит группировка YHg независимо от природы меркурирующего агента (схема 4).

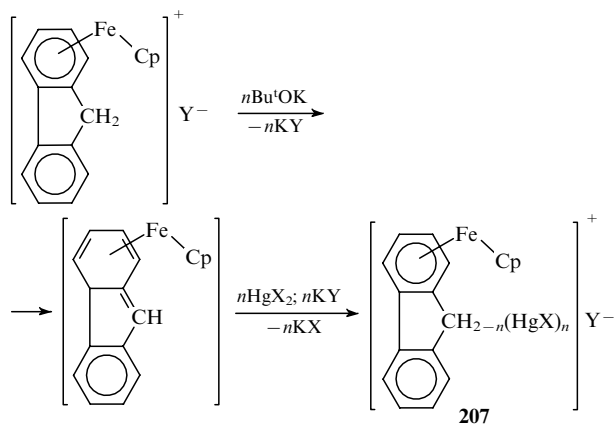
Схема 4



R = H, Me; Y = ClO₄, BF₄; X = OAc, OCOCF₃.

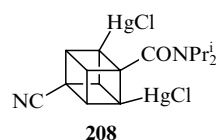
Таким образом, данные реакции являются удобным методом синтеза α-меркурированных карбоновых кислот.

При последовательном действии Bu⁴OK и солей ртути HgX₂ на катион η⁶-флуорен-η⁵-циклопентадиенилжелеза в смеси MeCN–диметилцеллозольв (1 : 1) впервые синтезированы¹⁶⁷ соответствующие ртутьсодержащие комплексы **207**. В зависимости от мольного соотношения реагентов образуются моно- и димеркурированные соединения **207** с выходами 75–82%.¹⁶⁷



X = OAc, OCOCF₃, Cl; Y = BF₄, PF₆; n = 1, 2; Cp = C₅H₅.

Описан интересный метод меркурирования кубанов на примере 4-циано-1-(диизопропилкарбамоил)кубана.¹⁶⁸ Последовательная обработка кубана системой литий–тетраметилпиперидин–MgBr₂, а затем HgCl₂ приводит к бисмеркурированному кубану **208**.

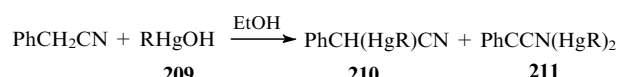


VIII. Меркурирование ртутьорганическими солями и гидроскидами

Реакции, представленные в этом разделе, можно рассматривать как прямой метод получения несимметричных полноразмещенных РОС, содержащих различные типы связей Hg–элемент.

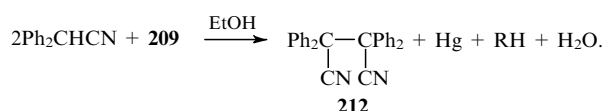
Изучено взаимодействие ртутьорганических гидроксидов RHgOH (**209**, R = Ph, CH₂Ph, *цикло*-C₆H₁₁) с нитрилами PhCH(R')CN (R' = H, Et, Ph).¹⁶⁹

Из нитрила фенилуксусной кислоты в зависимости от природы R в молекуле гидроксида **209** и условий реакции образуются смеси моно- (**210**) и димеркурированных (**211**) производных или только димеркурированные соединения.¹⁶⁹ В присутствии небольших количеств (5–10%) KOH получают только димеркурированные соединения **211**.

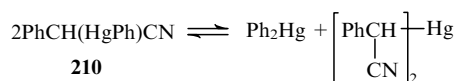


R = Ph, CH₂Ph.

Циклогексилмеркурогидроксид не реагирует с PhCH₂CN даже в присутствии KOH. При взаимодействии Ph₂CHCN с **209** выделяется металлическая ртуть и образуется димер **212**, а PhCH(Et)CN вообще не реагирует с **209**.¹⁶⁹

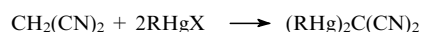


По данным ЯМР ¹⁹⁹Hg соединение **210** (R = Ph) в растворах хлороформа и пиридина частично симметризуется.¹⁶⁹



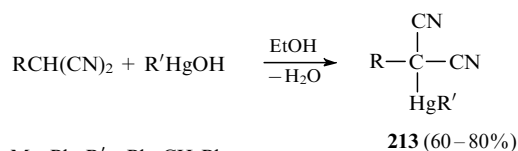
Однако в твердом виде оно является индивидуальным. На это косвенно указывает депрессия температуры плавления (на 20–25°C) приготовленной смеси **210** и Ph₂Hg. Данные ИК- и ЯМР-спектров показывают, что соединения **210** и **211** существуют в основном в виде С-формы.¹⁶⁹

При действии RHgX на малондинитрил образуется только димеркурированный продукт.¹⁷⁰



R = Ph, CH₂Ph; X = OH, OAc.

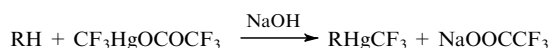
Действием ртутьорганических гидроксидов R'HgOH или ацетатов R'HgOAc на замещенные динитрилы RCH(CN)₂ получены¹⁷¹ ртутьорганические производные **213**, которые существуют в основном в С-форме.



R = Me, Ph; R' = Ph, CH₂Ph.

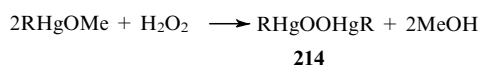
Интересно отметить, что для фенилртутного производного метилмалондинитрила обнаружена¹⁷¹ реакция вырожденного обмена, протекающая с разрывом связи C–Hg. Тем не менее, ртутьорганические динитрилы **213** не симметризируются в растворе¹⁷¹ в отличие от исследованного ранее ртутьорганического производного фенилацетонитрила **210**.¹⁶⁹

Ртутьорганическая соль CF₃HgOCOCF₃ легко взаимодействует⁸⁸ с ненасыщенными соединениями, способными депротонироваться в щелочной среде.



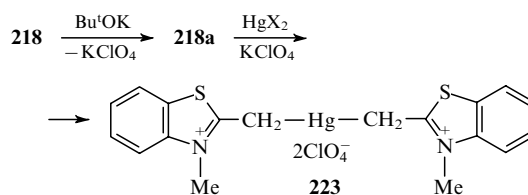
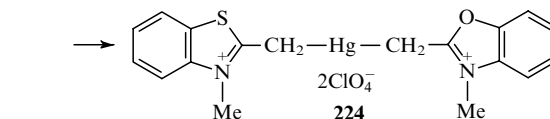
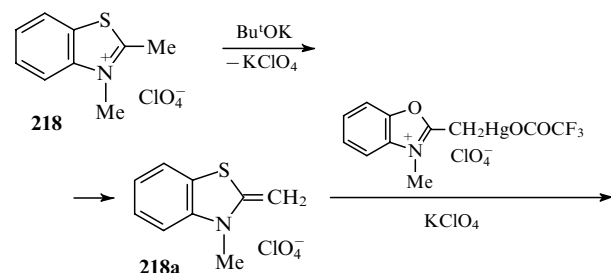
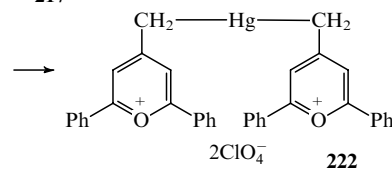
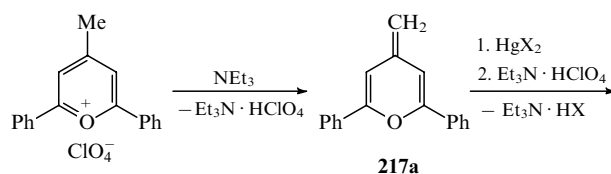
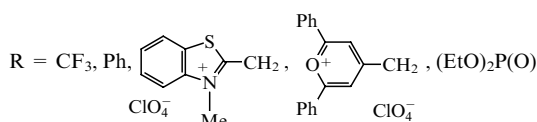
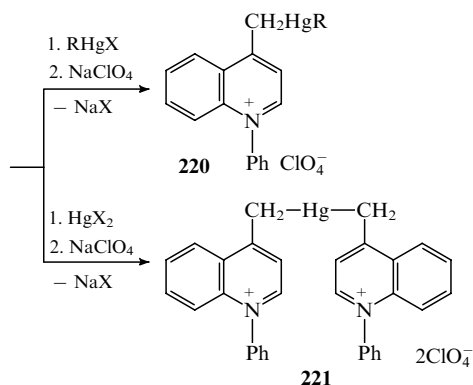
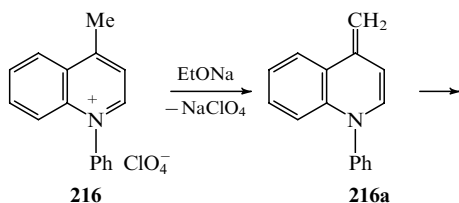
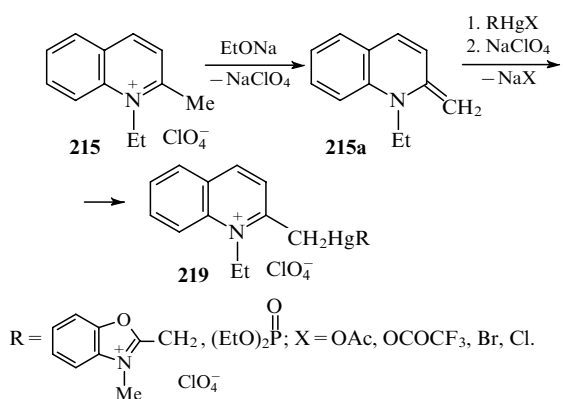
R = PhC≡C, Cl₂C=CCl.

В результате реакции RHgOMe с пероксидом водорода в метаноле получены РОС **214**.¹⁷²



В бензоле, диэтиловом эфире и хлористом метиле соединения **214** взаимодействуют с избытком H₂O₂, превращаясь в гидропероксиды строения RHgOOH. Последние, однако, по данным ИК-спектров,¹⁷² являются комплексами типа (RHgO)₂·H₂O₂.

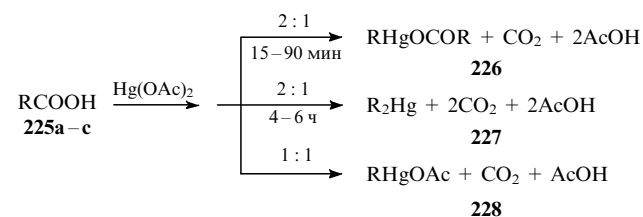
Описан¹⁷³ новый способ синтеза полнозамещенных ртутьсодержащих солей гетероциклических катионов. При последовательном действии эквимолярного количества основания (EtONa, Bu^tOK, NEt₃) на перхлораты 2- и 4-метилхинолина (**215**, **216**), 4-метил-2,6-дифенилпирилия (**217**) и 1,2-диметилбензотиазолия (**218**), а затем эквимолярного количества ртутьорганических солей RHgX синтезированы¹⁷³ с выходом 61–83% полнозамещенные 2- и 4-метилмеркуросодержащие соли соответствующих гетероциклических катионов **219–224**.



Таким образом, представленные реакции меркурирования метиленовых гетероциклических оснований **215a–218a** солями ртути или ртутьорганическими реагентами позволяют получать разнообразные симметричные (**221–223**) и несимметричные (**219, 220, 224**) полнозамещенные 2- и 4-метилмеркурированные соли гетероциклических катионов. Данный метод прост в исполнении, весьма универсален и потому перспективен для синтеза новых РОС.

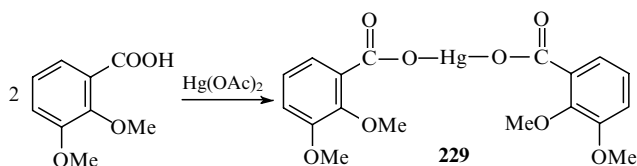
IX. Прочие методы синтеза РОС

Взаимодействие полиметоксибензойных кислот **225** с ацетатом ртути, взятых в соотношении 2 : 1, протекает необычно, приводя даже в мягких условиях (водный метанол, 20°C, 15–90 мин) к различным продуктам декарбоксилирования **226–228** в зависимости от мольного соотношения реагентов и времени реакции.¹⁷⁴

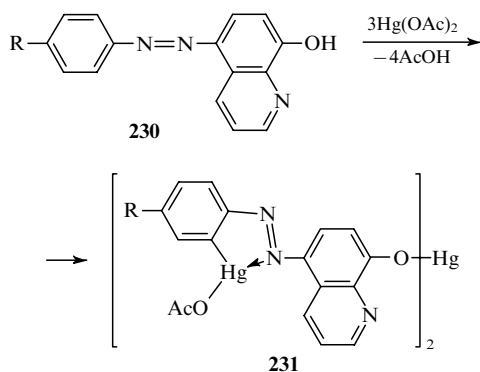


R = 2,6-(MeO)₂C₆H₃ (**a**); 2,3,4-(MeO)₃C₆H₂ (**b**); 2,4,6-(MeO)₃C₆H₂ (**c**).

Реакция Hg(OAc)₂ с 2,3-диметоксибензойной кислотой приводит к ртутной соли **229**, а в случае 3,4,5-триметоксибензойной кислоты реакция вообще не идет.¹⁷⁴



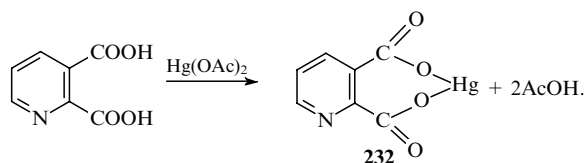
Реакция азосоединения **230** с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ протекает с образованием продукта бисмеркурирования по атомам углерода и кислорода **231**.¹⁷⁵



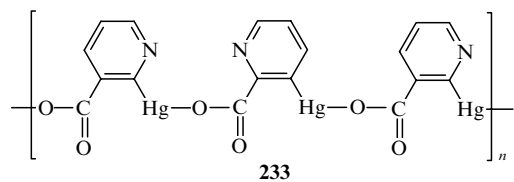
$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{NO}_2$.

Напротив, при действии на соединение **230** HgCl_2 образуется только комплексное соединение состава 1 : 1, строение которого не установлено.¹⁷⁵

При взаимодействии хинолиновой кислоты с ацетатом ртути в водной уксусной кислоте образуется пиридин-2,3-дикарбоксилат ртути (**232**).¹⁷⁶



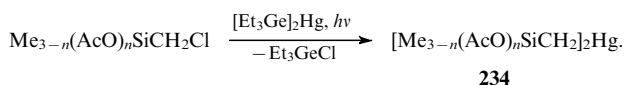
Декарбоксилированием соли **232** в ДМСО при 190°C в течение 1 ч получена смесь (9 : 1) 2-карбоксилато-пиридин-3-илртути и 3-карбоксилато-пиридин-2-илртути, которые по мнению авторов имеют полимерную структуру типа **233** со связью $\text{C}-\text{Hg}-\text{O}$.



$n = 2-3$.

Строение соединений **232**, **233** подтверждается данными ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{199}Hg и масс-спектров.¹⁷⁶

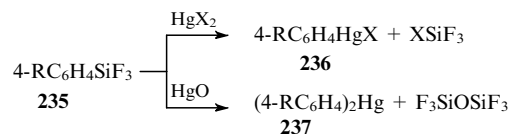
Разработан¹⁷⁷ метод синтеза бис(ацетоксисилметил)ртутных соединений **234** с выходами 80–90%, основанный на фотоинициируемой реакции бис(триэтилгермил)ртути с ацетоксигерметилсиланами.



Строение ртутных соединений **234** подтверждается данными спектров ЯМР. Отмечено, что $^2J(\text{Hg}-\text{Si})$, $^2J(\text{Hg}-\text{H})$, $^2J(\text{Hg}-\text{C})$ возрастают с увеличением числа связанных с атомом кремния ацетоксигрупп.¹⁷⁷

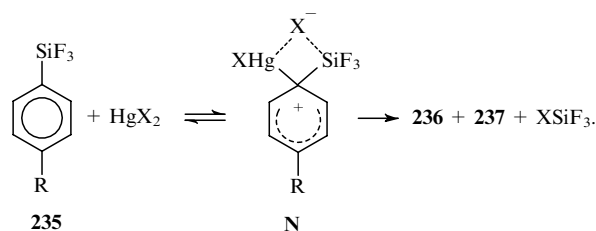
При разрыве связи $\text{Si}-\text{C}$ в арилтрифторсиланах **235** под действием солей ртути HgX_2 или HgO с высокими выходами

образуются несимметричные **236** и симметричные **237** РОС.¹⁷⁸



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{OAc}$.

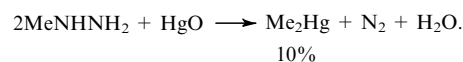
Отмечено, что электронодонорные заместители облегчают протекание данных реакций, а электроноакцепторные — затрудняют. Из этого можно сделать определенные выводы о механизме реакции, который в общем виде может быть выражен следующей схемой:⁸



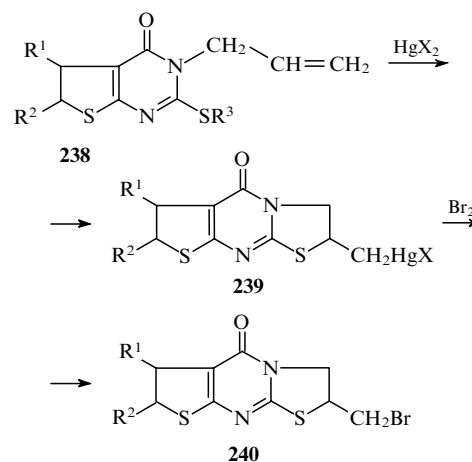
Несомненно, что более эффективная стабилизация замкнутого переходного состояния **N** за счет делокализации положительного заряда достигается в случае электронодонорных заместителей R , способствующих таким образом получению соответствующих продуктов реакции **236**, **237**.

Соли ртути HgX_2 и HgO расщепляют также связь $\text{Si}-\text{C}$ в хлорметилтрифторсиланах $\text{F}_3\text{SiCH}_3\text{-}_n\text{Cl}_n$ ($n = 1-3$) с образованием соответствующих производных $\text{XHgCH}_3\text{-}_n\text{Cl}_n$ или $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{-}_n\text{Cl}_n)_2$ с выходами 18–30%.¹⁷⁸ Замена атома фтора в органилтрифторсиланах на алкильную группу затрудняет расщепление связи $\text{Si}-\text{C}$.

Описан способ получения диметилртути взаимодействием метилгидразина с оксидом ртути в диэтиловом эфире.¹⁷⁹



Осуществлено¹⁸⁰ взаимодействие солей ртути с производными тиено[2,3-*d*]пиримидинов **238**. Показано, что сольватомеркурирование соединений **238** в этаноле или метаноле сопровождается их внутримолекулярной циклизацией с участием атома серы тиоурейдной группировки, что приводит к образованию трициклической системы **239** с ртутьсодержащим заместителем.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_3, (\text{CH}_2)_4$; $\text{R}^3 = \text{H}, \text{COPh}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Строение трициклической системы **239** подтверждается данными ЯМР ^1H и ИК-спектров, а также реакцией с бромом, приводящей к известным ранее бромидам **240**.¹⁸⁰

Х. Заключение

Рассмотренные в настоящем обзоре данные показывают, что в последние годы активно проводились исследования, направленные на расширение области применения уже известных и разработку новых методов синтеза ртутьорганических соединений. В результате стал доступен широкий круг ртутьорганических соединений, в которых ртуть связана с фрагментами разнообразных органических молекул — алифатических, карбоциклических, ароматических, гетероциклических, металлоорганических и т.п. Спектр возможных направлений практического использования полученных ртутьсодержащих соединений весьма широк.^{2, 7} Так, многие из вновь синтезированных соединений можно рассматривать как потенциальные лекарственные препараты, обладающие антибактериальными^{113, 115} и антимикробными^{126, 134, 165} свойствами, а также как химические средства защиты растений в качестве нематоцидов,^{128, 129, 137} фунгицидов^{128, 129} и инсектоакарицидов.¹²¹

Таким образом поиск и разработка новых методов получения ртутьорганических соединений не теряют актуальности, поскольку эти соединения находят применение в различных областях науки, промышленности, медицины и сельского хозяйства.

Литература

- Ф.Уитмор. *Органические соединения ртути*. ОНТИ ХИМТЕОРЕТ, Ленинград, 1938
- Ю.Рохов, Д.Херд, Р.Льюис. *Химия металлоорганических соединений*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1963. С. 124
- Л.Г.Макарова, А.Н.Несмеянов. *Методы элементоорганической химии. Ртуть*. Наука, Москва, 1965
- D.Seyferth. *J. Organomet. Chem.*, **183**, 141 (1979)
- D.Seyferth. *J. Organomet. Chem.*, **203**, 183 (1980)
- In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol.2. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, New York, 1982. P. 863
- В кн. *Общая органическая химия. Т.7* (Под ред. Н.К.Кочеткова, Ф.М.Стояновича). Химия, Москва, 1984. С. 73
- О.А.Реутов, И.Н.Белецкая, В.И.Соколов. *Механизмы реакций металлоорганических соединений*. Химия, Москва, 1972
- У.Саказ. *Кагаку*, **34**, 786 (1979); *РЖХим.*, 11Ж386 (1980)
- R.C.Larock. In *Organomercury Compounds in Organic Synthesis*. Springer-Verlag, Berlin, 1985. P. 423
- Ш.О.Бадаян, С.Ж.Давтян, Ж.А.Чобаян, С.К.Вардапетян. *Арм. хим. журн.*, **37**, 407 (1984)
- J.Vicente, M.T.Chicote, A.Arcas, J.A.Abad, M.D.Bermudez, M.Artigao, R.Jimenez. *Rev. R. Acad. Cienc. Exactas Fis. Nat. Mad.*, **78**, 411 (1984); *РЖХим.*, 6Ж371 (1986)
- А.И.Москаленко. Дис. канд. хим. наук. ЛГПИ, Липецк, 1995
- О.В.Васильева. Дис. канд. хим. наук. НТУ, Нижний Новгород, 1992
- С.Г.Бандаев. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1992
- Ю.К.Гришин. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1992
- Н.Ф.Чернов. Дис. д-ра хим. наук. ИрИОХ, Иркутск, 1993
- А.О.Реутов, В.В.Башилов, В.И.Соколов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1169 (1981)
- К.П.Бутин, А.А.Ивкина, О.А.Реутов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 459 (1983)
- К.П.Бутин, А.А.Ивкина, О.А.Реутов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 672 (1985)
- R.C.Larock, M.Chow. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2727 (1984)
- R.C.Larock, Lu Young-de. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6761 (1988)
- R.C.Larock, Lu Young-de. *J. Org. Chem.*, **58**, 2846 (1993)
- N.A.A.Al-Jabar, A.L.Massey. *J. Organomet. Chem.*, **275**, 9 (1984)
- В.Б.Шур, И.А.Тихонова, П.В.Петровский, М.Е.Вольпин. *Металлоорг. химия*, **2**, 1431 (1989)
- R.P.Zerger, Y.D.Stucky. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **9**, 335 (1979)
- N.A.A.Al-Jabar, A.L.Massey. *Organomet. Synth. (Amsterdam)*, **3**, 424 (1986)
- H.Schmidbaur, H.Oller, D.L.Wilkinson, B.Haber, Y.Muller. *Chem. Ber.*, **122**, 31 (1989)
- Г.З.Сулейманов, А.Я.Усятинский, К.А.Зульфугарлы, Л.Г.Кузьмина, Е.И.Казимирчук, В.Н.Хандожко, П.В.Петровский, В.И.Брегадзе, Ш.М.Махмудов, И.Н.Белецкая. *Металлоорг. химия*, **5**, 973 (1992)
- P.R.Markies, A.Villena, O.S.Akkerman, F.Bickelhaupt, W. J. J. Sweets, A.L.Spek. *J. Organomet. Chem.*, **463**, 7 (1993)
- S.S.Al-Juaid, C.Eaborn, A.Habtemariam, P.B.Hitchcock, J.D.Smith, K.Tavakkoli, A.D.Webb. *J. Organomet. Chem.*, **462**, 45 (1993)
- S.J.Goede, H.P.Van Schaik, F.Bickelhaupt, H.Kooijman, A.L.Spek. *Organometallics*, **11**, 3844 (1992)
- Н.К.Еловская. В кн. *Сб. науч. работ студентов иркутских вузов, рекомендованных к внедрению. (Тез. докл.)*. Иркутск, 1993
- M.J.Rozema, D.Rajagopal, C.E.Tucker, P.Knochel. *J. Organomet. Chem.*, **438**, 11 (1992)
- Г.З.Сулейманов, Е.А.Зульфугарлы, Е.И.Казимирчук, В.Н.Хандожко, В.И.Брегадзе, И.П.Белецкая. *Изв. АН. Сер. хим.*, 531 (1994)
- U.H.Bunz, V.Enkelmann, J.Rader. *Organometallics*, **12**, 4745 (1993)
- S.A.Kunda, R.S.Varma, C.W.Kabalka. *Synth. Commun.*, **14**, 755 (1984)
- R.S.Varma, S.A.Kunda, C.W.Kabalka. *J. Organomet. Chem.*, **272**, 331 (1984)
- R.C.Larock, K.Narayuan. *J. Org. Chem.*, **49**, 3411 (1984)
- D.K.Breitigen. *Organomet. Synth. (Amsterdam)*, **3**, 436 (1986)
- E.Negishi, K.P.Jadnav, N.Daotien. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2085 (1982)
- D.Steinborn, U.Sedlak. *Z. Chem.*, **25**, 376 (1985)
- Т.Н.Соколова, Ю.К.Гришин, И.В.Тимофеев, В.Р.Карташов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1105 (1994)
- El-Sawie, U.A.Hassan, M.Ek-Deek. *J. Indian Chem. Soc.*, **58**, 831 (1981)
- Ху Хунвен, Юй Пейфен. *Металлоорг. химия*, **4**, 672 (1991)
- А.Г.Жейдзяк, В.Т.Новиков, И.А.Авруцкая. *Chem. Stosow.*, **32**, 287 (1988); *РЖХим.*, 4Ж344 (1989)
- T.Takahashi, Z.Yakugaku. *J. Pharm. Soc. Jpn.*, **98**, 358 (1978)
- G.B.Deacon, G.N.Stretton, M.J.O.Connor. *Synth. Commun.*, **13**, 1041 (1983)
- T.Takahashi, S. Togashi, M.Morishita, S.Takeda. *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 3020 (1982)
- E.T.Blues, S.D.Bruce, H.Karimpour. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1043 (1979)
- A.J.Bloodworth, J.L.Courtneidge. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1807 (1982)
- A.J.Bloodworth, C.J.Cooksey. *J. Organomet. Chem.*, **295**, 131 (1989)
- С.Г.Бандаев, Ю.Х.Эшназаров, И.М.Насыров, С.С.Мочалов, Ю.С.Шабаров. *Журн. орг. химии*, **24**, 733 (1988)
- С.Г.Бандаев, Ю.Х.Эшназаров, И.М.Насыров, С.С.Мочалов, Ю.С.Шабаров. *Металлоорг. химия*, **2**, 1323 (1989)
- С.С.Мочалов, С.Г.Бандаев, Ю.Х.Эшназаров, Ю.С.Шабаров, Н.С.Зефилов. *Металлоорг. химия*, **5**, 698 (1992)
- С.Г.Бандаев, Ю.Х.Эшназаров, С.С.Мочалов, Ю.С.Шабаров, Н.С.Зефилов. *Металлоорг. химия*, **5**, 690 (1992)
- С.Г.Бандаев, С.С.Мочалов, Ю.С.Шабаров, Н.С.Зефилов. *Металлоорг. химия*, **5**, 604 (1992)
- J.A.Soderquist, K.L.Thompson. *J. Organomet. Chem.*, **159**, 237 (1978)
- J.Einhorn, C.Einhorn, J.L.Luche. *J. Org. Chem.*, **54**, 4479 (1989)
- K.R.Rao, H.M.Sampathkumar. *Synth. Commun.*, **23**, 1877 (1993)
- Y.Zhang, W.Bao, H.Dong. *Synth. Commun.*, **23**, 3029 (1993)
- M.Bassett, B.Floris, G.Illuminati. *J. Organomet. Chem.*, **202**, 351 (1980)
- Н.О.Дружков, Г.А.Абакумов, В.К.Черкасов, Л.Г.Абакумова, В.И.Неводчиков. В кн. *Всероссийная конф. по химии хинонов и хиноидных соединений. (Тез. докл.)*. Новосибирск, 1991
- Y.Saito. *Chem. Ind.*, **38**, 336 (1985)

65. A.J.Bloodworth, P.N.Cooper. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 709 (1986)
66. A.J.Bloodworth, J.A.Khan. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2450 (1980)
67. A.J.Bloodworth, M.D.Spencer. *J. Organomet. Chem.*, **386**, 299 (1990)
68. A.J.Bloodworth, C.J.Cooksey, D.Korkodilos. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 926 (1992)
69. Т.С.Кузнецова, С.И.Кожушков, К.А.Лукин, Ю.К.Гришин, Д.В.Баженов, А.С.Козьмин, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **27**, 78 (1991)
70. Т.Н.Соколова, В.Р.Карташов, О.В.Васильева, Ю.К.Гришин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1646 (1993)
71. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, И.В.Тимофеев, Ю.К.Гришин, Д.В.Баженов, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **27**, 2077 (1991)
72. Т.Н.Соколова, О.В.Васильева, Ю.К.Гришин, Д.В.Баженов, Н.В.Малисова, В.Р.Карташов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1642 (1993)
73. N.S.Zefirov, A.S.Koz min, V.N.Kirin, V.V.Sedov, V.G.Rau. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1667 (1980)
74. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, Е.В.Скоробогатова, Ю.К.Гришин, В.А.Рознятовский, Д.В.Баженов, А.С.Козьмин, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **23**, 1801 (1987)
75. А.Н.Чернов, Н.Г.Фурманова, В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, Е.В.Скоробогатова, А.С.Козьмин, Н.С.Зефилов. *Докл. АН СССР*, **299**, 636 (1988)
76. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, Е.В.Скоробогатова, Ю.К.Гришин, Д.В.Баженов, В.А.Рознятовский, А.С.Козьмин, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **26**, 1953 (1991)
77. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, Е.В.Скоробогатова, Д.В.Баженов, В.А.Рознятовский, Ю.К.Гришин, А.С.Козьмин, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **23**, 2245 (1987)
78. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, О.В.Васильева, Ю.К.Гришин, Д.В.Баженов, А.Н.Чернов, А.С.Козьмин, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **28**, 2091 (1992)
79. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, О.В.Васильева, Ю.К.Гришин, Д.В.Баженов, Н.С.Зефилов. *Металлоорг. химия*, **6**, 55 (1993)
80. T.Sasaki, K.Kanematsu, A.Kondc. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2516 (1977)
81. В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, Т.Н.Соколова, О.В.Васильева, Н.В.Малисова, Ю.К.Гришин, Д.В.Баженов, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **27**, 1240 (1991)
82. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, И.В.Тимофеев, Ю.К.Гришин, Д.В.Баженов, Н.С.Зефилов. *Металлоорг. химия*, **6**, 123 (1993)
83. V.Licchini, P.R.Wells. *J. Organomet. Chem.*, **92**, 283 (1975)
84. R.D.Bach, S.J.Rajan, H.V.Vardhan, T.J.Lang, N.G.Albrecht. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7727 (1981)
85. M.B.Gasc, J.Perie, A.Lattes. *Tetrahedron*, **34**, 1943 (1978)
86. J.Barlunga, J.Villamana, M.Yus. *Synthesis*, 375 (1981)
87. В.В.Башилов, Э.В.Маскаева, В.И.Соколов, О.А.Реутов. *Металлоорг. химия*, **2**, 1114 (1989)
88. Э.В.Маскаева, В.В.Башилов, В.И.Соколов. *Металлоорг. химия*, **4**, 604 (1991)
89. Т.Н.Соколова, В.Р.Карташов, И.В.Тимофеев, Ю.К.Гришин, Н.С.Зефилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 501 (1994)
90. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, Н.В.Малисова, О.А.Лексина, Е.В.Скоробогатова, Н.С.Зефилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 180 (1994)
91. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, И.В.Тимофеев, Е.В.Скоробогатова, Н.С.Зефилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 819 (1994)
92. В.Р.Карташов, Н.В.Малисова, А.Б.Радбиль, Т.Н.Соколова, О.В.Васильева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 544 (1995)
93. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, А.Б.Радбиль, Е.В.Скоробогатова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 344 (1995)
94. О.А.Лукьянов, О.В.Аникин, В.А.Тартаковский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 451 (1996)
95. R.Grigg, M.Hadjisoteriou, P.Kennnewell, J.Markandu, M.Phornton-Pett. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1388 (1992)
96. M.Kalyanasundari, K.Panchanatheswaran, W.T.Robinson, H.Wen. *J. Organomet. Chem.*, **491**, 103 (1995)
97. В.С.Шестакова, С.М.Брайловский, О.Н.Темкин, Б.И.Азбель. *Журн. орг. химии*, **14**, 2039 (1978)
98. Ж.А.Чобанян, С.Ж.Давтян, Ш.О.Баданян. *Арм. хим. журн.*, **33**, 589 (1980)
99. В.Р.Карташов, Л.Н.Повеликина, Е.В.Скоробогатова. *Журн. орг. химии*, **15**, 2025 (1979)
100. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, Н.В.Малисова, Е.В.Скоробогатова, Ю.К.Гришин, В.А.Рознятовский, Д.В.Баженов, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **22**, 2232 (1986)
101. Yu.K.Grishin, D.V.Bazhenov, Yu.A.Ustynyk, N.S.Zefirov, V.R.Kartashov, T.N.Sokolova, E.V.Skorobogatova, A.N.Chernov. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 4631 (1988)
102. M.Bassetti, M.P.Trovato. *Organometallics*, **2**, 2292 (1990)
103. M.Bassetti, B.Floris, G.Spadofofa. *J. Org. Chem.*, **54**, 5934 (1989)
104. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, Ю.К.Гришин, Д.В.Баженов, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **28**, 1556 (1992)
105. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, О.А.Лексина, А.Б.Радбиль, Н.В.Малисова, Ю.К.Гришин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 549 (1995)
106. А.Фабрицы, С.Вихерт. *Журн. общ. химии*, **49**, 2499 (1979)
107. W.Awad, A.El-Bieh, A.Mona. *Egypt. J. Chem.*, **27**, 689 (1984)
108. Ж.А.Чобанян, С.Ж.Давтян, О.Ш.Баданян. *Арм. хим. журн.*, **33**, 1003 (1980)
109. M.Giffard, J.Cousseau. *J. Organomet. Chem.*, **201**, 1 (1980)
110. M.Giffard, J.Cousseau, L.Jouin, M.Crahe. *J. Organomet. Chem.*, **287**, 287 (1985)
111. G.B.Deacon, D.Tynaley. *J. Organomet. Chem.*, **156**, 403 (1978)
112. G.B.Deacon, B.S.F.Taylor. *Aust. J. Chem.*, **34**, 301 (1981); *РЖХим.*, 3Ж318 (1982)
113. T.N.Srivastava, M.N.Paude. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **13**, 1003 (1983)
114. J.Vicente, J.A.Abad, A.Sandoval, P.G.Jones. *J. Organomet. Chem.*, **434**, 1 (1992)
115. T.N.Srivastava, M.N.Paude. *J. Indian. Chem. Soc.*, **60**, 914 (1983)
116. В.Г.Волощук, Н.А.Онищенко, Г.В.Есипов, Е.Д.Шаравьева. *Журн. общ. химии*, **57**, 211 (1987)
117. J.K.Gupta, N.K.Jha, K.K.Narang. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **14**, 579 (1984)
118. E.Wohlfeil, C.McMurray, D.Evans, R.Hudson. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3365 (1985)
119. А.Р.Хомутов, Е.И.Хырс. *Биоорг. химия*, **14**, 385 (1988)
120. H.Dougan, D.M.Lyster, R.J.Flanagan, J.S.Vincent. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **132**, 377 (1989)
121. K.K.Narang, M.K.Rai. *Proc. Nat. Acad. Sci., India*, **56**, 134 (1986)
122. K.Ding, Y.Wu, H.Hu, L.Shen, X.Wang. *Organometallics*, **11**, 3849 (1992)
123. M.Tang, K.Ding, Y.Wu. *Chin. J. Org. Chem.*, **14**, 159 (1994)
124. J.Vicente, M.D.Bermudez, F.J.Carrion, G.Martinez-Nicolas. *J. Organomet. Chem.*, **480**, 103 (1994)
125. E.A.El-Sawi, A.A.Mona. *Acta Chim. Hung.*, **124**, 657 (1987)
126. J.P.Nath, B.D.Nayak, G.N.Mahapatra. *Indian J. Chem.*, **20**, 827 (1981)
127. M.Dash, J.Pattnaik, G.N.Makapatra. *J. Indian Chem. Soc.*, **58**, 498 (1981)
128. J.M.Mohanty, G.N.Mahapatra. *Indian J. Chem.*, **21**, 52 (1982)
129. H.P.Das, G.N.Mahapatra. *Indian J. Chem.*, **18**, 257 (1979)
130. H.P.Das, G.N.Mahapatra. *Indian J. Chem.*, **21**, 323 (1982)
131. A.Lorenzotti, P.Cecchi, C.Pettinari, D.Leonesi, F.Bonati. *Gazz. Chim. Ital.*, **121**, 89 (1991)
132. D.Black, G.B.Deacon, G.L.Edwards, B.M.Gatehouse. *Aust. J. Chem.*, **46**, 1323 (1993)
133. A.G.Davies, D.C.Mc Guchan. *Organometallics*, **10**, 329 (1991)
134. L.Albert, B.Tokes, I.Czegeni, L.Domohos. *Rev. Med. (RSP)*, **24**, 171 (1978)
135. G.R.Clark, M.P.Mabel, W.R.Roper, L.J.Wright. *J. Organomet. Chem.*, **491**, 219 (1995)
136. П.Н.Гапоник, Ю.В.Григорьев, В.П.Каравай. *Металлоорг. химия*, **1**, 846 (1988)
137. Л.Скульски, А.Куява, П.Врочиньски. *Химия гетероцикл. соединений*, 249 (1989)
138. L.Shulski, A.Baranowski, T.Lemke. *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.*, **39**, 459 (1991)
139. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **55**, 885 (1985)
140. Wu Yang-Jie, Huo Shou-Quan, Yu Zheng-Yan. *Chin. J. Org. Chem.*, **14**, 38 (1994)
141. S.Q.Huo, Y.J.Wu, Y.Zhu, Li Yang. *J. Organomet. Chem.*, **470**, 17 (1994)
142. Y.J.Wu, S.Q.Huo, Y.Zhu, Li Yang. *J. Organomet. Chem.*, **481**, 235 (1994)

143. S.Q.Huo, Y.J.Wu, X.A.Mao, H.Z.Yuan. *Tetrahedron*, **50**, 10467 (1994)
144. Y.J.Wu, S.Q.Huo, Y.Zhu. *J. Organomet. Chem.*, **485**, 161 (1995)
145. S.Q.Huo, Y.Zhu, Y.J.Wu. *J. Organomet. Chem.*, **490**, 243 (1995)
146. Y.J.Wu, S.Q.Huo, Li Yang, C.X.Du. *J. Organomet. Chem.*, **490**, 249 (1995)
147. C.H.Winter, Y.H.Nan, M.J.Heeg. *Organometallics*, **11**, 3169 (1992)
148. В.И.Брегадзе, В.Ц.Кампель, А.Я.Усятинский, Н.Н.Годовиков. *Изв. АН. СССР. Сер. хим.*, 467 (1978)
149. Л.И.Захарин, В.В.Кобак, В.А.Антонович. *Журн. общ. химии*, **53**, 2153 (1983)
150. Г.А.Кац, А.Я.Усятинский, О.Б.Жидкова, В.И.Брегадзе, Л.Г.Комарова. *Металлоорг. химия*, **3**, 1199 (1990)
151. V.I.Sokolov, V.V.Bashilov, O.A.Reutov. *J. Organomet. Chem.*, **162**, 271 (1978)
152. О.А.Реутов, И.П.Белецкая, К.П.Бутин. *CN-Кислоты*. Наука, Москва, 1980
153. И.Б.Федотьева, О.А.Круглая, Б.В.Федотьев, Н.С.Вязанкин. *Журн. общ. химии*, **48**, 2387 (1978)
154. K.Konig, W.Weiss, H.Musso. *Chem. Ber.*, **121**, 1271 (1988)
155. L.Lusser, P.Peringer. *Organometallics*, **3**, 1916 (1984)
156. B.Korpar-Colig, Z.Popovic, D.Matkovic-Calogovic, D.Vikic-Topic. *Organometallics*, **12**, 4708 (1993)
157. B.Korpar-Colig, Z.Popovic, M.Sikirica, D.Grdenic. *J. Organomet. Chem.*, **405**, 59 (1991)
158. D.Grdenic, B.Korpar-Colig, D.Matkovic-Calogovic, M.Sikirica, Z.Popovic. *J. Organomet. Chem.*, **411**, 19 (1991)
159. N.G.Kaudile, A.A.Soliman, E.A.El-Sawi. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **19**, 779 (1989)
160. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Химия гетероцикл. соединений*, 881 (1981)
161. Д.А.Опарин. *Металлоорг. химия*, **5**, 1392 (1992)
162. В.И.Боев, А.И.Москаленко. *Журн. общ. химии*, **64**, 1128 (1994)
163. В.И.Боев, А.И.Москаленко. *Журн. орг. химии*, **30**, 435 (1994)
164. В.И.Боев, А.И.Москаленко. *Журн. общ. химии*, **64**, 1516 (1994)
165. В.И.Боев, А.И.Москаленко, Е.Д.Даева. *Хим.-фарм. журн.*, **29**, 29 (1995)
166. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **51**, 2241 (1981)
167. А.М.Боев, В.И.Боев, А.И.Москаленко. В кн. *VI Всероссийская конф. по металлоорганической химии. (Тез. докл.)*. Нижний Новгород, 1995
168. P.E.Eaton, Y.Xiong, R.Gilardi. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10195 (1993)
169. А.С.Переудов, Л.И.Усатова, Д.Н.Кравцов. *Металлоорг. химия*, **2**, 695 (1989)
170. Л.И.Усатова, А.С.Переудов, Д.Н.Кравцов. В кн. *Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Ч.2*. Казань, 1988. С. 145
171. А.С.Переудов, Л.Н.Усатова, Е.И.Смылова, Д.Н.Кравцов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 129 (1994)
172. С.Д.Ляшенко, О.С.Морозов, Ю.А.Александров. *Докл. АН СССР*, **248**, 883 (1979)
173. В.И.Боев, А.И.Москаленко. *Журн. общ. химии*, **64**, 1028 (1994)
174. G.B.Deacon, M.F.O'Donoghue, G.N.Stretton, J.M.Miller. *J. Organomet. Chem.*, **233**, 1 (1982)
175. E.El-Sawi, F.A.Moti, S.El-Mossary. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **94**, 69 (1985)
176. G.B.Deacon, G.N.Stretton. *Aust. J. Chem.*, **38**, 419 (1985)
177. Д.В.Гендин, М.Ф.Ларин, Л.И.Рыбин, О.А.Вязанкина, Н.С.Вязанкин. *Металлоорг. химия*, **2**, 337 (1989)
178. М.Г.Воронков, Н.Ф.Чернов, Е.М.Перлова. *Журн. общ. химии*, **57**, 161 (1987)
179. H.H.Sisler, M.A.Mathur, S.R.Jain, R.W.King. *J. Org. Chem.*, **45**, 1329 (1980)
180. С.М.Хрипак, В.И.Якубец, А.А.Добощ, Ю.В.Мигалина. *Химия гетероцикл. соединений*, 1141 (1987)

ADVANCES IN THE FIELD OF METHODS FOR THE SYNTHESIS OF ORGANOMERCURY COMPOUNDS

V.I.Boev, A.I.Moskalenko, A.M.Boev

Lipetsk State Pedagogical Institute

42, ul. V.I.Lenina, 398020 Lipetsk, Russian Federation, Fax +7(074-2)24-1536

New data on the methods for preparation and practical applications of organic derivatives of mercury are generalised and described systematically.

Bibliography — 180 references.

Received 17th April 1996