

二芳基汞的合成

王千杰

(宁夏大学化学系)

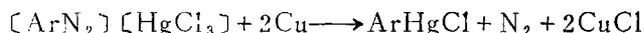
胡宏纹

(南京大学化学系)

将氯化重氮苯的溶液加入氯化汞、维生素C、丙酮和少量氯化铜的混合物中，得到80%的氯化苯汞；如在反应混合物中补加维生素C、氯化铜和浓氨水，则得到二苯汞。用同样的方法制备了其他的二芳基汞，并讨论了反应可能的机理。

关键词：二芳基汞 维生素C 氯化亚汞 重氮盐

芳香族重氮盐与氯化汞生成的复盐在丙酮溶液中与铜粉作用生成氯化芳基汞^[1]，如用过量的铜粉，并在后处理前加入氨水，则得到二芳基汞^[2]，这是合成芳香族有机汞化合物的重要方法(Несмеянов反应)^[3]。



Несмеянов反应是放热的异相反应，需要冷却和猛烈搅拌，如果条件控制不好，有机汞化合物的产率会降低。例如用这个方法制备氯化苯汞，文献[4]的产率为77%，文献[5]为23%，文献[6]报道：得到大量焦油状物。为了使反应在更温和的条件下进行，前文[7]报道了使芳香族重氮盐溶液直接与氯化汞、亚磷酸二乙酯和少量氯化铜的丙酮溶液作用，一步合成氯化芳基汞的方法。

进一步的研究表明：亚磷酸二乙酯可以用维生素C代替。将苯胺在盐酸中重氮化，将重氮盐溶液滴加到氯化汞、维生素C、少量氯化铜和丙酮的混合物中，立即有氮气放出，反应完毕后，得到的氯化苯汞的产率达80%，与用亚磷酸二乙酯作试剂时相近。如反应混合物在后处理前，补加维生素C，氯化铜和氨水，则得到二苯汞。用同样的方法制备了其他九种二芳基汞。

实验部分

二苯汞的合成 将0.93克(0.01摩尔)苯胺溶于3毫升浓盐酸和3毫升水中，用

0.69克(0.01摩尔)亚硝酸钠和3毫升水的溶液在0℃下重氮化。将3.26克(0.012摩尔)氯化汞、2.29克(0.013摩尔)维生素C、0.51克(0.003摩尔)二水合氯化铜和15毫升丙酮混合,用冰浴冷却,在搅拌上滴加重氮盐溶液,约15分钟内加完,继续搅拌2.5小时(如这时进行后处理产物为氯化苯汞)再加入2.11克(0.012摩尔)维生素C、0.43克(0.0025摩尔)二水合氯化铜和20毫升25%氨水,在室温下搅拌6小时,滤出固体,用少量乙醇洗涤后,用丙酮提取,提取液蒸去溶剂,用乙醇重结晶,得二苯汞0.98克(55%)。

用同样方法合成其他二芳基汞。除二(对乙酰基苯基)汞外,产物均为已知物,通过熔点,IR和¹HNMR与文献或已知样品比较进行鉴定,产率见下表。

表 二芳基汞的产率
Table Yield of Diarylmercury

No	structure	melting point, °C	yield, %
1	(C ₆ H ₅) ₂ Hg	124—125(124.5—125) ^(a)	55
2	(O-CH ₃ C ₆ H ₄) ₂ Hg	106—107(107) ⁽⁹⁾	74
3	(P-CH ₃ C ₆ H ₄) ₂ Hg	239—242(238) ⁽⁸⁾	55
4	(O-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ Hg	108(108) ⁽⁸⁾	62
5	(P-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ Hg	201—203(200—202) ⁽⁸⁾	49
6	(O-ClC ₆ H ₄) ₂ Hg	144—146(146—147) ⁽⁸⁾	44
7	(P-ClC ₆ H ₄) ₂ Hg	243—244(244—245) ⁽⁸⁾	53
8	(P-BrC ₆ H ₄) ₂ Hg	239—243(243—245) ⁽⁸⁾	46
9	(P-CH ₃ COC ₆ H ₄) ₂ Hg ^(b)	210—213	41
10	(1-C ₁₀ H ₇) ₂ Hg	218—219(249) ⁽⁸⁾	61

(a) m.p. reported in the literature in parentheses

(b) C₁₀H₁₄HgO: calcd. C, 43.78; H, 3.20;

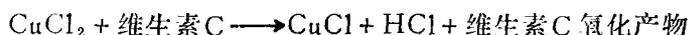
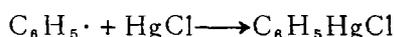
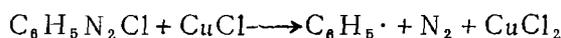
found: C, 43.82; H, 3.30. IR(KBr):

1675, 1592, 1388, 324 Cm⁻¹ NMR (COCl₂/Me₄Si)

δ_H: 2.66 (3H, s, CH₃), 7.60, 8.01 (4H, d, ArH) ppm

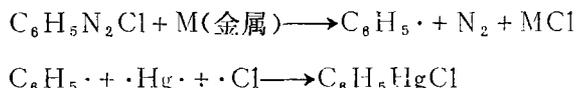
讨 论

在氯化汞的水溶液中加入维生素C,立即生成氯化亚汞⁽⁹⁾如在氯化汞和少量氯化铜的水溶液中加入过量的维生素C,再滴加重氮苯溶液,则得到64%的氯化苯汞。定性检验证明:氯化汞的丙酮溶液加过量维生素C,也生成氯化亚汞。因此,在我们所采用的实验条件下,氯化亚汞可能作为中间产物参加反应,反应机理可表示如下:



在反应的第二阶段,氯化亚铜与氨水使氯化苯基汞对称化,生成二苯汞,维生素C的作用是使氯化铜还原成氯化亚铜。

W. Waters^[10]研究了固体氯化重氮苯在有机溶剂中与汞和其他元素的反应,他建议的反应机理为:



关于Несмеянов反应的机理,一般采用Waters的观点,即铜粉使重氮复盐中的氯化汞还原成金属汞,然后再与重氮盐产生的自由基结合。苏联学者不赞成Несмеянов反应通过金属汞进行的看法^[11]。

文献^[12]报道:将苯胺在盐酸中重氮化所得的重氮盐溶液加入氯化汞、氯化亚铜和盐酸的混合物中,得到77%的氯化苯汞。氯化亚铜可以将氯化汞还原成氯化亚汞,但不能还原为金属汞(氯化亚汞和氯化亚铜的相图说明在1大气压和330℃下两种盐的低熔混合物中氯化亚汞的重量百分数为65)^[13]。因此,在这种反应条件下,氯化亚汞也可能是反应的中间产物。

我们在硝酸亚汞的水溶液中加入氯化钠,滤出生成的氯化亚汞,立即加入维生素C、少量氯化铜和丙酮,再滴入氯化重氮苯溶液,结果得到4%的氯化苯汞。在反应中如用市售氯化亚汞,则得不到氯化苯汞。以上实验说明氯化亚汞在凝聚成大的晶体以前,能够与重氮盐反应生成氯化芳基汞,维生素C可能有延缓氯化亚汞的凝聚的作用。

在Несмеянов原来的实验方法中,副产物含有氯化亚汞和氯化亚铜,因此,也不能排除氯化亚汞作为反应中间体的可能性。

参 考 文 献

- [1] Nesmeyanov, A.N., *Ber.*, 62, 1010 (1929).
- [2] Nesmeyanov, A.N., Kahn, E.I., *Ber.*, 62, 1018 (1929).
- [3] Larock, R.C., *Organomercury Compounds in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, 97—98 (1985).
- [4] Несмеянов, А.Н., *Учен. Зап. Москов. Гос. Унив.ер.*, Сер. Хим. 3, 291 (1934).
- [5] Beattie, R.W., Whitmore, F.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1570 (1933).
- [6] Kharasch, M.S., Pines, H., Levine, J.H., *J. Org. Chem.*, 3, 351 (1938).
- [7] 胡宏纹、倪九祥、高济宇, *化学学报*, 37, 9 (1979).
- [8] Wardell, J.L., *Organometallic Compounds of Zinc, Cadmium and Mercury*, Chapman and Hall Chemistry Sourcebooks, (1985).
- [9] Indovina, R., Manfredi, F., Vinci, G., *Gazz. Chim. Ital.*, 69, 117 (1939), *C.A.*, 33, 6354(5), (1939).
- [10] Waters, W., *J. Chem. Soc.*, 861 (1939).
- [11] Реутов, О.А., *Ученые Записки Москов. Гос. Унив.ер.*, Вып.ск 175 (1956).
- [12] Ettel, V., Nosek, J., *Chem. Listy*, 47, 1413 (1953); *C.A.* 48, 10765h (1954).
- [13] Janecke, E., *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 42, 741 (1923).

PREPARATION OF DIARYLMERCURY

Wang Qianjie

(Department of Chemistry, Ningxia University)

Hu Hongweng

(Department of Chemistry, Nanjing University)

Phenylmercuric chloride was obtained in 80% yield by adding benzenediazonium chloride solution to a mixture of mercuric chloride, ascorbic acid, acetone and a small amount of cupric chloride. When the reaction mixture was treated with ascorbic acid, cupric chloride and ammonia diphenylmercury was formed. The same method was used for the preparation of other diarylmercury. The possible mechanism of this reaction was also discussed.

Keywords diarylmercury ascorbic acid mercurous chloride
diazonium salt