

研究简报

α -氯汞代乙醛与芳基重氮盐的反应

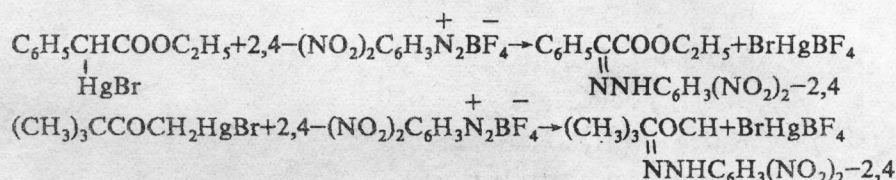
胡宏纹 于佩凤

(南京大学化学系, 南京)

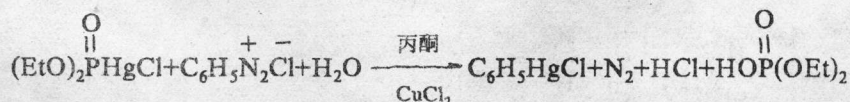
α -氯汞代乙醛与芳基重氮盐在铜盐存在下反应, 生成氯化芳基汞, 用这种方法合成了 12 种氯化芳基汞, 这可能是一种自由基反应。

关键词: α -氯汞代乙醛 芳基重氮盐 氯化芳基汞

有机汞化合物与芳基重氮盐的反应研究较少。氯化乙基汞与对硝基苯基重氮氟硼酸盐反应, 生成 50% 的 4, 4'-二硝基联苯^[1], α -溴汞代苯基乙酸乙酯和溴汞甲基叔丁基酮与 2,4-二硝基苯基重氮氟硼酸盐则分别生成偶联产物^[2]:



我们使二乙氧亚磷酰基氯化汞与氯化重氮苯在催化量的氯化铜存在下反应, 得到 81% 的氯化苯基汞^[3]:



二乙氧亚磷酰基氯化汞与过氧苯甲酰在苯溶液中回流, 也得到氯化苯基汞, 说明以上反应可能是自由基反应, 即自由基可以从汞化物中夺取 $\text{ClHg}\cdot$ 基, 生成新的有机汞化合物^[3]。X-射线晶体结构分析证明二乙氧亚磷酰基氯化汞是一个共价化合物^[4], 但其分子中不含 C-Hg 键。自由基能否从 RHgCl 型的有机汞化合物中夺取 $\cdot\text{HgCl}$ 基生成新的有机汞化合物, 文献上尚未见报道。因此, 我们研究了 α -氯汞代乙醛与芳基重氮盐的反应。选择 α -氯汞代乙醛是因为它能溶于水, 容易与生成的新的有机汞化合物分开。

实 验

α -氯汞代乙醛与氯化重氮苯的反应

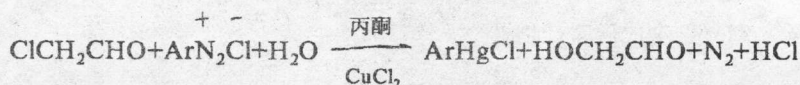
将 0.93g(10mmol)新蒸馏的苯胺溶于 6ml 盐酸(1:1)中,在 0℃ 下用 0.69g(10mmol)亚硝酸钠重氮化,加氢氧化钠溶液中和至中性,然后滴加到 2.8g(10mmol) α -氯汞代乙醛(照文献^[5]制备)、0.43g(2.5mmol)二水合氯化铜和 15ml 丙酮的混合物中,在冰浴中搅拌至氮气不再放

出为止。滤出固体,先后用乙醇和乙醚洗涤,干燥后用苯提取,从提取液中得氯化苯基汞 2.59g(82%),熔点:258℃,与文献^[6]相符。IR(用 Nicolet 170SX 傅里叶变换红外光谱仪测定, KBr 压片) $\nu_{\max}$: 3076, 3047, 1575, 1478, 1451, 725, 691, 454 cm^{-1} , ^1H NMR(用 FT-80A 型核磁共振谱仪测定, $\text{CH}_3\text{SOCH}_3\text{-d}_6$ 为溶剂, TMS 为内标测定) δ_{H} : 7.22-7.44(m)ppm, 均与 Sadtler 标准谱图相符。滤出固体后的滤液经浓缩后,得到熔点为 96-97℃ 的晶体,能还原斐林试剂,证明为羟基乙醛(文献^[7]熔点:96-97℃)。

用同样方法从 11 种取代苯胺得到相应的氯化芳基汞,产物通过熔点, IR 和 ^1H NMR 进行鉴定。

结果和讨论

α -氯汞代乙醛与 12 种芳基重氮盐在氯化铜存在下反应,生成相应的氯化芳基汞,产率为 68-88%。



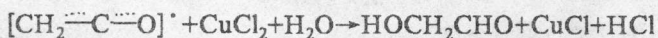
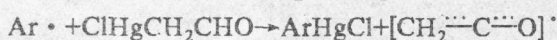
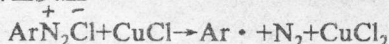
$\text{ArHgCl}(\%)$: Ar = C_6H_5 (82), $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (84), $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (88),

$p\text{-FC}_6\text{H}_4$ (68), $o\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (71), $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (72),

$p\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (82), $p\text{-IC}_6\text{H}_4$ (85), $p\text{-CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4$ (78),

$o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (68), $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (68), $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (68)。

一般认为由芳基重氮盐制备氯化芳基汞的反应为自由基机理^[8],因此,以上反应可能也是自由基反应:



反应中的氯化亚铜由氯化铜与丙酮反应得到^[9]。

参考文献

- [1] 胡秉方, 化学学报, 21, 270(1955).
- [2] Белецкая, И. П., Бутин, К. П., Реутов, О. А., ИЭВ. АН СССР, Сер. Хим., 1711(1964); 1382(1966).
- [3] 胡宏纹, 仇九祥, 高济宇, 化学学报, 37, 9(1979).
- [4] Bennett, J. et al., J. Chem. Soc., A2094(1970).
- [5] Несмеянов, А. Н., Луценко, И. ср., Гуманова, З. И., ИЭВ. АН СССР ОХН, 601(1949).
- [6] Nesmeyanov, A. N., Ber. 62, 1010(1929).
- [7] Fenton, H. J. H., Jackman, H., J. Chem. Soc., 75.577(1899).
- [8] Larock, R. C., Organomercury Compounds in Organic Synthesis, Springer Verlag, Berlin. 97(1985).
- [9] Kochi, J. K., J. Am. Chem. Soc., 77, 527, 5274(1955).

REACTION OF CHLOROMERCURI-ACETALDEHYDE WITH ARYL DIAZONIUM SALTS

Hu Hongwen Yu Peifeng

(Department of Chemistry, Nanning University, Nanning)

Twelve arylmercuric chlorides are prepared by the reaction of chloro-mercuri-acetaldehyde with aryl diazonium salts in the presence of cupric chloride. This reaction is probably a free radical process.

Keywords: chloromercuri-acetaldehyde aryl diazonium salt arylmercuric chloride.