

ХИМИЯ

А. Я. ЯКУБОВИЧ, С. П. МАКАРОВ, В. А. ГИНСБУРГ, Г. И. ГАВРИЛОВ  
и Е. Н. МЕРКУЛОВА

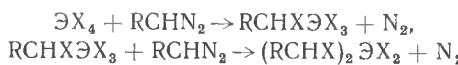
**СИНТЕЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА ДИАЗОМЕТОДОМ**

**СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ**

(Представлено академиком А. Н. Несмияновым 21 II 1950)

В предыдущей работе<sup>(1)</sup> нами было показано, что алифатические диазосоединения могут быть с успехом применены для синтеза органических производных элементов V группы. В настоящей статье описываются результаты исследования реакции диазоалифатических соединений с галогенидами элементов IV группы.

По этому вопросу опубликована лишь одна работа, в которой указывается, что при взаимодействии четыреххлористого олова с диазоуксусным эфиром и диазометаном оловоорганические соединения не образуются<sup>(2)</sup>. Наши исследования показали, что галогениды (хлориды и бромиды) олова, свинца и кремния, реагируя с диазоалифатическими соединениями, образуют с выходами в 40—80% соответствующие  $\alpha$ -галоидалкильные производные этих элементов. Реакция протекает по схеме:



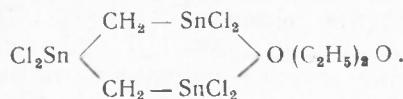
и т. д.

Четыреххлористое и -бромистое олово при 0—5° в среде бензола легко взаимодействуют с алифатическими диазосоединениями, образуя всю гамму возможных  $\alpha$ -галоидалкильных производных олова. При этом отмечается, что с увеличением числа радикалов, связанных с металлом, возрастают трудности дальнейшего алкилирования, так что образование, например, тетразамещенных производных обычно протекает очень медленно и только в присутствии значительного избытка диазосоединения. Образование первичных, вторичных и третичных производных происходит одновременно, причем количество того или иного соединения зависит от молярного соотношения диазосоединения и галогенида олова.

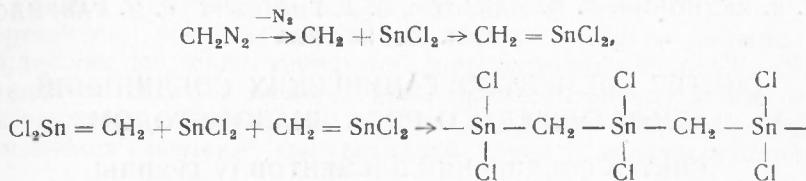
Используя в реакциях в качестве исходных  $\alpha$ -галоидалкилгалогениды олова и диазосоединения с другими алкиленовыми радикалами или магнийорганические соединения, можно синтезировать смешанные  $\alpha$ -галоидалкильные производные олова, содержащие различные  $\alpha$ -галоидалкильные радикалы или галоидзамещенные и незамещенные радикалы. Четырехфтористое олово с диазоалифатическими соединениями не реагирует.

Двуххлористое олово в отличие от четыреххлористого реагирует с диазометаном своеобразно, образуя различные полиоловянные про-

изводные четырехвалентного олова. При проведении реакции в среде эфира было выделено вещество, строение которого по его химическим свойствам и продуктам превращения представляется формулой:

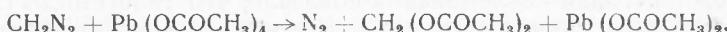


В среде бензола имеет место образование аналогичных более высокомолекулярных соединений. Взаимодействие реагентов в этом случае протекает, повидимому, по схеме:



причем полимеризация обрывается в результате действия следов влаги, присутствующей в реакционной среде.

В отличие от галогенидов олова, хлористый свинец и аммониевая соль свинцовохлористоводородной кислоты не реагируют с диазоалифатическими соединениями, вероятно, вследствие того, что они практически нерастворимы в средах, обычно применяемых в этих реакциях. Напротив, растворимый тетраацетат свинца, взаимодействуя с диазометаном, вызывает энергичное выделение азота, что сопровождается образованием метилендиацетата и уксуснокислого свинца



Алкилирование по  $\text{Pb} - \text{X}$ -связи удалось наблюдать лишь в специфических условиях при реакциях диазометана с триэтил- и диэтилхлоридами свинца в присутствии медной бронзы как катализатора. Без катализатора названные реагенты не взаимодействуют даже при нагревании. Медная бронза, как и соли меди, вызывая распад диазосоединения, ведущий к образованию алкиленовых радикалов, способствует алкилированию с образованием  $\alpha$ -хлорметильных производных свинца.  $\alpha$ -хлорэтильные соединения оказались неустойчивыми, и выделить их в чистом виде не удалось.

Четыреххлористый и -бромистый кремний при обычных температурах чрезвычайно энергично разлагают диазоалифатические соединения, при этом образования кремнийорганических соединений не наблюдается и продуктом реакции является высокомолекулярный углеводород — полиметилен. Поэтому реакция с целью получения кремнийорганических соединений проводится при температурах  $-45 - 55^\circ$  (в эфирном растворе). Незамещенные алкилкремнийгалогениды ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ) реагируют с алифатическими диазосоединениями намного медленнее, чем неорганические галогениды кремния или  $\alpha$ -талаоидалкильные производные кремния.

Поскольку повышение температуры реакции в этих случаях снижает выходы кремнийорганических соединений вследствие возрастания количества побочного возникающего полиалкилена, для ускорения реакции применялся катализатор — медная бронза или безводный сульфат меди, разлагающий диазосоединения при низких температурах и, таким образом, ускоряющий (в 10—15 раз) реакции образования галоидалкилкремнийгалогенидов.

Тетра-(галоидметил)-силаны, разлагающиеся при нагревании, выделить не удалось. Четырехфтористый кремний, энергично взаимодействуя с диазоалифатическими соединениями с выделением азота и полиметиlena, даже при низких температурах кремнийорганических соединений не образует (см. табл. 1).

Таблица 1

Синтезированные  $\alpha$ -галоидалкильные производные

Формула соединения	Т. кип. в $^{\circ}\text{C}$	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$
$\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$	116,5°/750 мм	1,4776	—
$(\text{ClCH}_2)_2\text{SiCl}_2$	58,5°/16 мм	1,4624	—
$(\text{ClCH}_2)_3\text{SiCl}$	70°/4 мм	1,4377	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$	121—122°/760 мм	1,2778	—
$\text{CH}_3\text{CHClSiCl}_3$	66°/75 мм	1,3919	—
$\text{BrCH}_2\text{SiBr}_3$	70°/6 мм	2,5730	—
$(\text{BrCH}_2)_2\text{SiBr}_2$	107°/9 мм	2,4614	—
$(\text{BrCH}_2)_3\text{SiBr}$	123°/5 мм	2,3440	—
$[(\text{BrCH}_2)_3\text{Si}]_2\text{O}$	т. пл. 69,5°	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SnCl}_3$	72,5—73°/5 мм	2,21	1,5689
$(\text{ClCH}_2)_2\text{SnCl}_2$	т. пл. 89,5—90°	—	—
$(\text{ClCH}_2)_3\text{SnCl}$	138—140°/5 мм	2,03	1,593
$(\text{ClCH}_2)_4\text{Sn}$	т. пл. 49—49,5°, т. кип. 148,5/5 мм	—	—
$\text{BrCH}_2\text{SnBr}_3$	109°/5 мм	3,251	—
$(\text{BrCH}_2)_2\text{SnBr}_2$	т. пл. 87°	—	—
$(\text{BrCH}_2)_4\text{Sn}$	т. пл. 57°	—	—
$(\text{CH}_3\text{CHCl})_2\text{SnCl}_2$	112°/4 мм, т. пл. 12°	1,829	1,5535
$(\text{CH}_3\text{CHCl})_3\text{SnCl}$	130°/3 мм	1,684	1,5450
$(\text{CH}_3\text{CHCl})_4\text{Sn}$	142°/2 мм	1,568	1,5365
$(\text{CH}_3\text{CHCl})_2\text{SnO}$	т. пл. 180°	—	—
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl})_2\text{SnCl}_2$	т. пл. 53, т. кип. 134°/5 мм	—	—
$\text{ClCH}_2\text{SnCl}(\text{CHClCH}_3)_2$	128°/3 мм	1,765	1,555
$(\text{ClCH}_2)_2\text{Sn}(\text{CHClCH}_3)_2$	141—142°/5 мм	1,675	1,5478
$(\text{CH}_3\text{CHCl})_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	114—115°/5 мм	1,414	1,5083
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbCH}_2\text{Cl}$	66°/3 мм	1,7917	1,5443
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	96°/2 мм	1,9890	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbCHClCH}_3$	разлагается при —20°	—	—

Как следует из описанного выше, взаимодействие алифатических диазосоединений с галогенидами элементов IV группы, как и в случае элементов V группы, является удобным новым методом синтеза элементоорганических соединений, трудно доступных другими путями.

Приведенные результаты исследования также показывают, что диазометод синтеза элементоорганических соединений алифатического ряда является не менее общим, чем аналогичный метод в ароматическом ряду.

Экспериментальные данные о реакциях алифатических диазосоединений с галогенидами различных элементов позволяют рассматривать эти реакции как свободорадикальные. Возникающий при распаде диазосоединения бирадикал — алкилен внедряется по месту Э — Х-связи, что приводит к образованию новых элемент-углеродных связей.

Другими возможными при этом процессами являются: атака растворителя свободными радикалами, полимеризация алкиленов в полиалкилены и реакции с галогенидом элемента по месту неиспользованных валентных электронов атома элемента, ведущие к повышению валентности его и образованию новых элементоорганических соединений.

Поступило  
6 XII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург, С. П. Макаров, ДАН, 71, № 2 (1950).  
А. Несмеянов и А. Сегалевич, Изв. АН СССР, ОХН, 8 (1942).