

ХИМИЯ

А. Я. ЯКУБОВИЧ и В. А. ГИНСБУРГ

СИНТЕЗ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА ДИАЗОМЕТОДОМСИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ — ТАЛЛИЙ- И
БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ*(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 9 VI 1950)*

В предыдущих статьях⁽¹⁾ сообщалось, что реакция алифатических диазосоединений с галогенидами элементов V и VI группы (Si, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi) может служить удобным методом синтеза органических производных названных элементов. Было показано, что разработанный диазометод синтеза алифатических элементарорганических соединений является не менее общим, чем известный диазометод в ароматическом ряду. Естественно, представляло интерес распространить описываемый метод синтеза и на синтез органических соединений элементов III группы, из которых мы остановимся на боре и таллии.

Методы синтеза алифатических бор- и таллийорганических соединений разработаны недостаточно⁽²⁾. В частности это относится к методам получения соединений названных элементов, содержащих заместитель в органическом радикале, свойства которых почти не изучались. Из галоидалифатических соединений бора и таллия известны лишь β -хлорвинильные производные⁽³⁾,⁽⁴⁾, которые были получены реакцией $TiCl_3$ или BCl_3 с хлорвинильными производными ртути.

Применения для синтеза В- и Тl-органических соединений диазометода в ароматическом ряду до сих пор не приводило к успеху⁽⁵⁾.

В результате предпринятого исследования нам удалось показать, что алифатические диазосоединения (диазометан и диазоэтан) легко взаимодействует с треххлористым таллием, образуя с хорошими выходами соответствующие α -хлоралкильные производные. Так, при реакции диазометана с $TiCl_3$ нами был получен неописанный ди(хлорметил)-таллий-хлорид, представляющий белое кристаллическое вещество, весьма малоустойчивое и разлагающееся со взрывом уже при прикосновении к нему слегка нагретой стеклянной палочкой. Реакция $TiCl_3$ с диазоэтаном была проведена без тщательной предварительной осушки эфирного раствора диазосоединения, в результате чего вместо ожидаемого хлорида был получен продукт гидролиза его — $(CH_3CHNClTiCl)_2O$, представляющий чрезвычайно неустойчивое соединение, взрывающееся от трения, удара или небольшого нагревания.

Наряду с таллийорганическими соединениями образуется небольшое количество $3TiCl \cdot TiCl_3$. Это вещество получается вследствие частично идущего побочного процесса восстановления треххлористого таллия в однохлористый таллий.

Таблица 1

Соединение	Внешний вид и свойства	% Cl гидр.		% Cl общ.		% Ti	
		найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
$(\text{SiCH}_2)_2\text{TiCl}$	Белые чешуйки (из ук-сусн. к-ты) взрываются при нагревании	10,25 10,50	10,48	30,58 30,87	31,42	60,80 60,58	60,29
$(\text{CH}_3\text{CHSiTiCl})_2\text{O}$	Бесцветный мелко кристаллический порошок, нерастворимый в воде и органических соединениях. Взрывается при нагревании, от удара и трения	12,93 12,72	11,40	20,04 20,09	22,80	66,20 66,70	65,64

В отличие от таллия, при взаимодействии алифатических диазосоединений с галогенидами бора образование борорганических соединений не наблюдается. Треххлористый бор, фенилдихлорбор и трехбромистый бор чрезвычайно бурно разлагают диазометан (и диазоэтан), которые применялись в этом случае в растворах хлористого этила или толуола. При этом даже при температурах минус 70—75° единственным продуктом реакции является „полиметилен“, тогда как исходный галогенид бора сам в реакцию не вступает и может быть выделен из реакционной смеси в неизменном виде.

Поступило
11 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург и С. П. Макаров, ДАН, **71**, № 2 (1950); А. Я. Якубович, С. П. Макаров, В. А. Гинсбург, Г. И. Гаврилов и Е. Н. Меркулова, ДАН, **72**, № 1 (1950). ² К. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений элементов III группы, 1945 г. ³ А. К. Кочетков, Р. Х. Фрейдлина и А. Н. Несмеянов, Изв. АН, ОХН, **445** (1948). ⁴ H. Arnold, Ам. пат. 402509 и 2 402589 (1946); С. А. 40. 5769 (1946). ⁵ Наметки и Мельников, ЖОХ, **5**, 371 (1935); Waters, Nature, **142**, 1077 (1938).