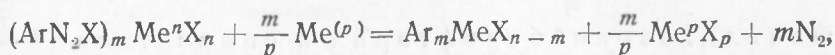


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ и Л. Г. МАКАРОВА

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТАЛЛИЯ ЧЕРЕЗ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Метод двойных диазониевых солей синтеза металлоорганических соединений:



где Me^n — арилируемый металл, $\text{Me}^{(p)}$ — металл восстановитель, разработан для ароматических соединений $\text{Hg}^{(1)}$, $\text{Sb}^{(2)}$, $\text{Bi}^{(3)}$, $\text{Sn}^{(4)}$, $\text{Pb}^{(5)}$.

При действии на хлористый фенилдиазоний $\text{Hg}^{(6)}$, $\text{Sn}^{(7)}$, $\text{Sb}^{(8)}$, $\text{As}^{(7)}$, $\text{S}^{(9)}$, $\text{Se}^{(9)}$, $\text{Te}^{(9)}$ образуются фенильные соединения соответствующих элементов.

Разложением борофтористого арилдиазония металлами также образуются металлоорганические соединения. Так, при разложении фенилдиазонийборофторида порошком свинца К. А. Кочешков и М. М. Надь⁽¹⁰⁾ получили тетрафенилсвинец. Аналогично были получены органические соединения $\text{Hg}^{(11)}$, $\text{Cu}^{(12)}$, $\text{As}^{(13)}$, $\text{P}^{(14)}$ и $\text{Sn}^{(15)}$.

Ароматические соединения таллия до сих пор не были доступны синтезом через диазосоединения, они не были получены ни разложением двойных солей хлористого арилдиазония и треххлористого таллия, изученных одним из нас и К. А. Кочешковым⁽¹⁵⁾, а также С. С. Наметкиным и Н. Н. Мельниковым⁽¹⁶⁾, ни каким-либо другим из вышеперечисленных путей.

Нами найдено, что при разложении арилдиазонийборофторидов в ацетоне сплавом таллий — натрий или порошком металлического таллия образуется таллийорганическое соединение, выделенное нами в виде хлористого диарилталлия.

Так получены хлористый дифенил-, дипаратолил-, диортотолил-, дипарахлорфенил-, дипараметоксифенил-, диортометоксифенил-, дипараэтоксифенил-, дипаракарбэтоксифенил-таллий.

Выхода полученных таллийорганических соединений невысоки, достигая в случае дифенилталлийхлорида 20% (18% при разложении сплавом таллий — натрий, 20% при разложении металлическим таллием), для остальных таллийорганических соединений не превышая 10% от теории, считая по уравнению:

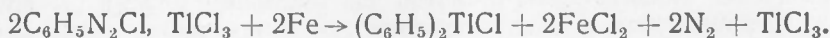


или



Также при разложении двойной соли хлористого фенилдиазония и треххлористого таллия порошком металлического железа или таллия в

ацетоне нам удалось, с незначительным, впрочем, выходом, получить хлористый дифенилталлий, образующийся по уравнению:



Так же получен хлористый дипаратолилталлий.

Что касается механизма реакции между арилдиазонийборофторидом и таллием, то отсутствие повышения выхода таллийорганического соединения при действии на фенилдиазонийборофторид сплавом таллий — натрий, в котором можно было бы предположить наличие полярности в смысле (+) Na — Ti⁽⁻⁾, сравнительно с действием металлическим таллием, заставляет отказаться от представления об атаке фенилкатионом (17, 18) таллий-«аниона» и принять одинаковый механизм реакции для обоих случаев. Возможно, что металл действует восстанавливающе на арил, генерируемый из диазониевой соли, и арилирование таллия осуществляется радикалом-арилом.

Экспериментальная часть

Фенилдиазоний борофторид и сплав таллий — натрий. В охлажденную до -15° взвесь 6 г борофтористого фенилдиазония в 50 мл сухого ацетона при энергичном перемешивании мешалкой Витта, соединенной непосредственно с мотором, совершающим 3000 оборотов в минуту, небольшими порциями в течение 15—20 мин. внесен мелкоизмельченный растиранием под гептаном свежеприготовленный сплав из 5,6 г таллия и 0,6 г натрия. Температура реакционной смеси по мере внесения поднимается до $+2^\circ$. По окончании внесения сплава перемешивалось при продолжающемся охлаждении в течение 2 час. На следующий день ацетон отогнан в вакууме, остаток обработан при слабом нагревании 40 мл соляной кислоты (1 : 1), осадок отсосан, промыт водой, ацетоном, и хлористый дифенилталлий извлечен из него пиридином при кипячении. Из сконцентрированных пиридиновых экстрактов получено 1,12 г (= 18% теоретического выхода) хлористого дифенилталлия в виде неглавлящегося до 320° белого порошка, окрашивающего при горении пламя в зеленый цвет.

Найдено %: С 36,79; 36,63; Н 2,66; 2,62
C₁₂H₁₀ClTi. Вычислено %: С 36,56; Н 2,53

Соединенные солянокислый фильтрат, промывные воды и ацетон кипятились в течение часа. По охлаждении незначительный осадок отсосан, промыт водой и ацетоном. Он оказался неорганической солью таллия. Таким образом, двуххлористого фенилталлия, претерпевающего при кипячении в растворе диспропорционирование на хлористый дифенилталлий (нерастворимый в соляной кислоте, воде и ацетоне) и треххлористый таллий, не образовалось.

Фенилдиазоний борофторид и металлический таллий. В охлажденную до -14° взвесь 5 г соли диазония в 50 мл ацетона внесено по предыдущему 8 г порошка таллия, полученного действием цинковых пластинок на водный раствор сернокислой закиси таллия, отмытого водой, спиртом и эфиром. Температура поднималась до -3° . По окончании внесения таллия перемешивалось при охлаждении льдом с солью в течение 4 час. На следующий день обработка по предыдущему. Выход хлористого дифенилталлия 1,04 г = 20% теоретического.

Борофторид паратолилдизазония и сплав таллий — натрий. Охлажденная до -18° взвесь 13 г борофтористого паратолилдизазония в 65 мл ацетона обработана по предыдущему сплавом из 11,2 г таллия и 1,2 г натрия. Температура поднималась до -9° . После даль-

нейшей обработки по предыдущему получено хлористого дипаратолилталлия 0,41 г.

Найдено %: С 40,01; 39,92; Н 3,17; 3,43
C₁₄H₁₄ClTi. Вычислено %: С 39,85; Н 3,34

Борофтористый ортотоллилдиазоний и сплав таллий — натрий. С количествами и в условиях опыта с пара-изомером ортотоллидиазонийборофторид дал 0,7 г хлористого диортотоллилталлия.

Найдено %: С 40,00; 39,96; Н 3,76; 3,53
C₁₄H₁₄ClTi. Вычислено %: С 39,85; Н 3,34

Борофтористый парахлорфенилдиазоний и металлический таллий. В охлажденную до —4° взвесь 5,2 г парахлорфенилдиазонийборофторида в 50 мл ацетона внесено в течение 3 мин 5,6 г порошка металлического таллия. Температура поднялась до +4°. По окончании внесения перемешивалось в течение 2,5 час. Дальнейшая обработка по предыдущему. Из сконцентрированных пиридиновых экстрактов хлористый дипарахлорфенилталлий высажен водой. Выход 0,46 г.

Найдено %: С 31,30; 31,60; Н 1,88; 2,02
C₁₂H₈Cl₂Ti. Вычислено %: С 31,13; Н 1,74

Параметоксифенилдиазоний борофторид и сплав таллий — натрий. В охлажденную до —15° взвесь 6,9 г параметоксифенилдиазонийборофторида в 50 мл ацетона внесен в течение 15 мин. сплав из 5,6 г таллия и 0,6 г натрия. Температура поднималась до —5°. Перемешивание в течение 3 час. После обработки по предыдущему получено 0,47 г хлористого дипараметоксифенилталлия.

Найдено %: С 36,67; 36,90; Н 3,10; 3,25
C₁₄H₁₄O₂Cl₂Ti. Вычислено %: С 37,08; Н 3,04

Ортометоксифенилдиазоний борофторид и сплав таллий — натрий. 8,7 диазониевой соли в 50 мл ацетона, сплав из 8 г таллия и 0,9 г натрия. Начальная температура —17°, максимальная 0°. Перемешивание в течение 2,5 час. Обработка по предыдущему. Хлористый диортометоксифенилталлий высажен из сконцентрированного пиридинового раствора водой. Выход 0,52 г.

Найдено %: С 37,12; 36,98; Н 3,14; 3,23
C₁₄H₁₄O₂Cl₂Ti. Вычислено %: С 37,08; Н 3,04

Параэтоксифенилдиазоний борофторид и сплав таллий — натрий. Из 5,9 г диазониевой соли в 50 мл ацетона, сплава из 5,6 г таллия и 0,6 г натрия при начальной температуре —16°, максимальной —2°, перемешивании в течение 2,5 час. и обработке по предыдущему получен с незначительным выходом хлористый дипараэтоксифенилталлий.

Найдено %: С 40,33; 40,29; Н 3,95; 3,91
C₁₆H₁₈O₂ClTi. Вычислено %: С 39,86; Н 3,76

Паракарбэтоксифенилдиазоний борофторид и сплав таллий — натрий. Из 10 г диазониевой соли в 60 мл ацетона, сплава из 5,2 г таллия и 0,2 г натрия при начальной температуре 0°, максимальной +8°, перемешивании в течение 3 час. получен с незначительным выходом хлористый дипаракарбэтоксифенилталлий.

Найдено %: С 39,87; 39,88; Н 3,43; 3,41
C₁₈H₁₈O₄ClTi. Вычислено %: С 40,17; Н 3,37

Разложение двойной соли хлористого фенилдиазония и треххлористого таллия порошком железа. В охлажденную до —7° взвесь 7,8 г двойной соли в 25 мл ацетона при

перемешивании по предыдущему внесено небольшими порциями 1,3 г порошка железа (Ferrum reduziert). Температура поднялась до +3°. Перемешивается в течение 2,5 час. На следующий день обработка как в опытах по разложению арилдиазонийборофторидов. Получено 0,12 г хлористого дифенилталлия.

Разложение двойной соли хлористого фенилдиазония и треххлористого таллия порошком таллия. В охлажденную до 0° взвесь 6,7 г двойной соли в 25 мл ацетона внесено сразу 3,06 г порошка таллия. Внешних признаков разложения не заметно, температура не поднимается. Перемешивается в течение 2 час. при охлаждении ледяной водой. Оставлено на ночь при комнатной температуре. На следующий день реакционная смесь окрашена в красный цвет, выделения азота нет. Обработка по предыдущему. Выход хлористого дифенилталлия незначительный.

Разложение двойной соли хлористого паратолилдиазония и треххлористого таллия порошком железа. В охлажденную до -8° взвесь 16,7 г двойной соли в 55 мл ацетона при перемешивании мешалкой Витта всыпано немного порошка железа. При этой температуре реакция не идет. Когда временным отставлением бани с охлаждающей смесью температура поднята до -5°, началось слабое выделение газа; от постепенного внесения всего железа (2,95 г) температура поднялась до -3°. Минут через 5 по окончании внесения началось заметное разложение, температура реакционной смеси поднялась до +5°, реакционная смесь окрасилась в красный цвет. Перемешивание в течение 1,5 час. На следующий день обработка обычная. Выход хлористого дипаратолилталлия 0,14 г.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
2 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, ЖРХО, 61, 1393, 1407 (1929); А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, ЖОХ, 1, 598 (1931); А. Н. Несмеянов, Е. М. Торопова, ЖОХ, 4, 664 (1934); А. Н. Несмеянов, Н. Ф. Глушнев и др., ЖОХ, 4, 713 (1934); А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, 3, 291 (1934). ² А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 416 (1944). ³ Т. К. Козминская, М. М. Надь, К. А. Кочешков, ЖОХ, 16, 891 (1946); Н. Gilman, H. L. Yablunsky, J. Am. Soc., 63, 949 (1941). ⁴ А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, В. А. Климова, ЖОХ, 6, 167 (1936). ⁵ А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Н. К. Гипп, ЖОХ, 6, 172 (1936). ⁶ W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1937, 113; R. E. McClure, A. Lowy, J. Am. Chem. Soc., 53, 319 (1931). ⁷ W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1939, 864. ⁸ F. V. Makin, W. A. Waters, *ibid.*, 1938, 843. ⁹ W. A. Waters, *ibid.*, 1938, 1077. ¹⁰ А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, М. М. Надь, Изв. АН СССР, ОХН, 522 (1945). ¹¹ M. E. Dunker, E. B. Starkey, G. L. Jenkins, J. Am. Chem. Soc., 58, 2308 (1936). ¹² F. A. Bolth, W. M. Whaley, E. B. Starkey, *ibid.*, 65, 1456 (1943). ¹³ G. O. Doak, L. D. Freedman, *ibid.*, 73, 5656 (1951). ¹⁴ G. O. Doak, L. D. Freedman, *ibid.*, 73, 5658 (1951). ¹⁵ К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов, ЖОХ, 6, 144 (1936). ¹⁶ С. С. Наметкин, Н. Н. Мельникова, ЖОХ, 5, 373 (1935). ¹⁷ А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН, 214 (1947). ¹⁸ А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Уч. зап. МГУ, 132, в. 7, 109 (1950). ¹⁹ Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, ДАН, 87, № 3 (1952).