

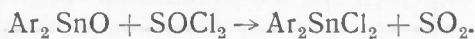
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ и Л. Г. МАКАРОВА

## СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА ПОСРЕДСТВОМ АРИЛДИАЗОНИЙБОРОФТОРИДОВ

Как показано одним из авторов этой работы, К. А. Кочешковым и В. А. Климовой, при разложении двойных солей хлористого арилдиазония и хлорного олова порошком металлического олова образуется хлористое диарилолово или — в более редких случаях — арилтрихлорстаннан<sup>(1)</sup>. Выходы оловоорганических соединений при этом невелики, в случае арила — фенила достигая 23%, для остальных полученных арилгалогенидов олова они еще ниже.

В настоящей работе показано, что при взаимодействии арилдиазонийборофторидов с хлористым оловом и цинковой пылью, лучше всего в ацетоновой среде, образуются оловоорганические соединения с выходом до 40%. При этом в качестве главного продукта образуется двуххлористое диарилолово (выделенное в виде окиси), а наряду с ним большие или меньшие количества хлоридов триарилолова и моноарилолова. Метод дает хорошие результаты в случае простейших ароматических радикалов — фенила, его гомологов и галоидзамещенных. Для других радикалов требуется отработка условий.

Неплавкие оловоорганические оксиды идентифицированы частью путем перевода их в ртутноорганические соединения по методу, предложенному одним из нас и К. А. Кочешковым<sup>(2)</sup>, что давало практически количественные выходы, считая на оксид, частью путем перевода в диарилдигалогениды олова диарилстанноксидов взаимодействием последних с хлористым тионилем, по разработанному нами способу, выраженному уравнением:



### Экспериментальная часть

Разложение арилдиазонийборофторидов. В раствор 0,0375 M  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 50 мл ацетона, помещенный в открытом стакане диаметром 4,5 см, снабженном термометром и соответствующей по размерам стакану весьма энергично работающей мешалкой Витта, при наружном охлаждении и перемешивании всыпано попеременно небольшими порциями 0,0375 г-ат. цинковой пыли и 0,025 мол. свежеприготовленного арилдиазонийборофторида. Тотчас же начиналось повышение температуры и выделение азота. Приблизительно через час, когда выделение азота незаметно, баня со льдом оставлена и перемешивание продолжено при комнатной температуре (опыт № 8, который велся при охлаждении льдом с солью, оставлялся в тающей охлаждающей смеси на ночь). На следующий день ацетон отогнан на водяной бане, остаток извлечен до отказа петролевым эфиром (т. кип. 70—110°), который затем также отогнан, жидкий остаток разбавлен этиловым спиртом и высажен избытком 25% аммиака. Образовавшийся осадок оловоорганических оксидов отсосан, промыт спиртом и эфиром. Не-

растворившийся в спирте и эфире осадок диарилстанноксида идентифицирован переводением в диарилртуть или — действием  $\text{SOCl}_2$  — в двухлористое диарилолово (см. ниже). В осадке, остающемся по испарении растворителей из спиртового-эфирного раствора, окись триарилолова отделена от арилстанноновой кислоты обработкой 10% раствором  $\text{NaOH}$ , в котором первая нерастворима. Из щелочного раствора арилстанноновая кислота высажена действием  $\text{CO}_2$ . Окись триарилолова и арилстанноновая кислота идентифицированы переводением в диарилртуть.

Первоначальный остаток после отгонки ацетона, из которого петролейным эфиром извлечены моно-, ди- и триариллированные соединения олова, подвергался извлечению хлороформом с целью нахождения тетраарилолова, которого обычно не оказывалось.

Получение диарилдигалогенидов олова действием хлористого тионила на окиси диарилолова. К охлажденному льдом с солью диарилстанноксиду прилит также охлажденный раствор полуторного против теории избытка хлористого тионила в двойном объеме высушенного над натрием лигроина. Происходит разогревание и выделение газа. Колбу соединяют с холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой. Через час, когда реакция несколько затихает, баню с охлаждающей смесью оставляют и реакционную смесь оставляют при комнатной температуре. При продолжающемся выделении газа осадок окиси диарилолова постепенно растворяется, раствор темнеет. Нагревают в течение получаса до  $50^\circ$ , избыток хлористого тионила и часть растворителя отгоняют в небольшом вакууме на водяной бане, остаток заливают таким же объемом лигроина, который отгоняют в тех же условиях. Остаток, содержащий примесь неорганической соли олова, исчерпывающе извлекают лигроином и по отгонке лигроина в вакууме оставляют кристаллизоваться в эксикаторе над хлористым кальцием и парафиновыми стружками.

Таблица 1

Получение оловоорганических соединений взаимодействием  $\text{ArN}_2\text{BF}_4$  с  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Zn}$ -пылью в ацетоне

Ar	Т-ра во время реакции в °		Выход в %			Выход в % на сумму оловоорганических соединений
	нач.	макс.	$\text{Ar}_2\text{SnO}$	$\text{Ar}_3\text{SnOH}$	$\text{ArSnO}(\text{OH})_2$	
$\text{C}_6\text{H}_5$ . . . . .	+ 5	+ 18	41*	2*	—	43
<i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$ . . . . .	+ 5	+ 11	35,8**	2,6*		38,4
<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4$ . . . . .	+ 3	+ 15	27,3*	13*		40,3
<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_4$ . . . . .	+ 6	+ 14	13,4**	6,0*	10,8*	30,2
<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4$ . . . . .	+ 4	+ 12	13,1**	5,5*	2,4*	21
$\beta$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7$ . . . . .	+ 6	+ 11	11*	—	—	11
<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$ . . . . .	+ 6	+ 11	5	2,3*		7,3
<i>n</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ . . . . .	—12	+ 7	2,5*	—	—	2,5

\* Идентифицировано в виде диарилртути.

\*\* Идентифицировано в виде диарилдихлоролова.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
2 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, В. А. Климова, ЖОХ, 6, 167 (1936).  
\* К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов, ЖОХ, 4, 1102 (1934); Ber., 67, 317 (1934).