Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 4

ХИМИЯ

В. П. ГЛУШКОВА и член-корреспондент АН СССР К. А. КОЧЕШКОВ

РЕАКЦИЯ ТАЛЛИРОВАНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОМ РЯДУ

Успешное применение одним из нас солей органических кислот тяжелых металлов для синтеза новых классов или типов металлоорганических соединений (совместно с М. М. Надь ([1]), Е. М. Пановым ([2, 3])) побудило нас к более широкому изучению этого направления.

Существенной для синтеза является устойчивость исходных солей органических кислот тяжелых металлов, металлоорганических производных этого класса, а также их лучшая растворимость в органических растворителях. Особый интерес в первую очередь представляют сравнительные характеристики такого типа металлоорганических соединений для элементов, смежных в периодической системе со ртутью или свинцом (Au, Cd, Tl).

Исследование нами в различных направлениях аналогий между солями ртути и солями таллия (присоединение, обмен и т. д.), получившее дополнительные экспериментальные возможности за счет применения солей органических кислот (наряду с галоидными солями), относится в настоящей работе к реакции таллирования.

В противоположность широко изученной реакции меркурирования, реакция таллирования описана на единственном примере Гильманом и Эботом ([4]). Действуя треххлористым таллием на дибензофуран в жестких условиях (температура в отдельных стадиях реакции достигала 110—165°, а длительность реакции 5 час.), получили с 9% выходом хлористый ди-4-бензофурилталлий, т. е. соединение класса Ar_2TlX.

В настоящей работе мы показали, что, в отличие от данных американских исследователей, таллирование (несмотря на избыток исходного органического вещества) приводит к классу $ArTlX_2$, а не Ar_2TlX. Образование в их работе соединений класса Ar_2TlX, вероятно, есть результат вторичного процесса ([5]). $2ArTlCl_2 \rightarrow Ar_2TlCl + TlCl_3$, происходящего вследствие жестких условий основной реакции. Необходимость жестких условий при таллировании была вызвана применением ими галоидных солей, которые, как известно, металлируют гораздо труднее (сравни меркурирование).

Преимущество солей органических кислот трехвалентного таллия перед галоидными солями, помимо большей легкости таллирования, выражается, следовательно, еще в большей устойчивости полученного из них $ArTl(OOCR)_2$ по сравнению с $ArTlCl_2$.

В условиях применения нами солей органических кислот выходы достигают 44—88%, таллирование идет относительно быстро (5—40 мин.) и в мягких условиях (температура водяной бани). В качестве примера в ароматическом ряду * мы исследовали реакцию анизола с триизобутиратом таллия:

$$CH_3 \cdot OC_6H_5 + Tl[OOCCH(CH_3)_2]_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow n\text{-}CH_3OC_6H_4Tl[OOCCH(CH_3)_2]_2 + (CH_3)_2CHCOOH. \quad (1)$$

* Реакция приложима и к некоторым производным алифатического ряда, содержащим подвижный водород.

Реакция идет в среде избытка анизола около 40 мин. при температуре кипения водяной бани с выходом 44%. Образование при реакции ди-изобутирата *п*-анизилталлия было доказано, помимо анализа на таллий, превращением его путем переацидирования в соответствующий бисмонохлорацетат *п*-анизилталлия:

$$n\text{-}CH_3OC_6H_4Tl[OOCCH(CH_3)_2]_2 + 2ClCH_2COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow 2(CH_3)_2CHCOOH + n\text{-}CH_3OC_6H_4Tl(OOC\cdot CH_2Cl)_2 \qquad (II)$$

и анализом последнего на таллий и хлор.

Вступление таллия в ароматическое ядро в пара-положение * к метоксильной группе доказывается образованием хлористой *п*-анизилртути по реакции ([5])

$$n\text{-}CH_3OC_6H_4Tl[OOCCH(CH_3)_2]_2 + HgCl_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow n\text{-}CH_3OC_6H_4HgCl + Tl[OOCCH(CH_3)_2]_2Cl^{**}. \qquad (III)$$

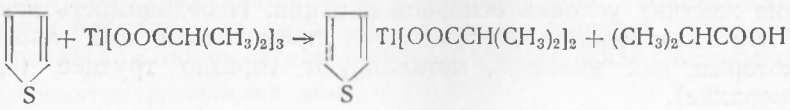
Кроме того, диизобутират *п*-анизилталлия, полученный реакцией прямого таллирования, идентичен веществу, полученному нами из ди-*п*-анизилртути и триизобутирата таллия по уравнению

$$(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2Hg + Tl[OOCCH(CH_3)_2]_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow n\text{-}CH_3OC_6H_4[Tl\cdot OOCCH(CH_3)_2]_2 + n\text{-}CH_3OC_6H_4HgOOCCH(CH_3)_2. \qquad (IV)$$

Нами впервые найдено, что реакция между диарилртутью и солями органических кислот трехвалентного таллия может служить методом получения соединений класса $ArTlX_2$, в то время как обычно ([8]) реакция, например, между дифенилртутью и треххлористым таллием, взятыми в молярных соотношениях, приводит к классу Ar_2TlX.

Еще более легко подвергаются таллированию некоторые гетероциклические соединения. На примере тиофена показано, что он уже при температуре водяной бани в течение 5 мин. реагирует с триизобутиратом таллия с выходом 88%, образуя диизобутират α-тиэнилталлия. Формула полученного соединения, помимо анализа на таллий, была доказана (ср. уравнение (II)) превращением в бисмонохлорацетат α-тиэнилталлия (анализ на таллий и хлор). Вступление таллия в α-положение доказано по аналогии с уравнением (III) реакцией с бромной ртутью. Точка плавления полученного ртутного соединения отвечала бромистой α-тиэнилртути.

И здесь даже при большом избытке тиофена реакция идет по уравнению:



и таким образом также приводит к классу $ArTlX_2$.

Экспериментальная часть

Триизобутират таллия. При нагревании в течение 5 мин. до растворения 2 г Tl_2O_3 (0,045 мол.) в 10 мл кипящей изомасляной кислоты и последующем охлаждении выделяется белый кристаллический осадок, который был отсосан и промыт петролейным эфиром. Получено 1,8 г вещества (выход 44%) с т. пл. 174—174,5°. После перекристаллизации

* Возможно, в маточном растворе и имеется некоторое количество других изомеров, однако пока их не удалось констатировать.

** Вероятно, смесь триизобутирата и треххлористого таллия.

из бензола триизобутират таллия имеет т. пл. 179—179,5°, которая при повторной кристаллизации не изменяется.

Найдено %: Tl 43,57; 43,44
$C_{12}H_{21}O_6Tl$. Вычислено %: Tl 43,87 (определение Tl хроматным методом)

Триизобутират таллия мгновенно гидролизуется с образованием темнобурого осадка и быстро буреет при хранении на воздухе. В отсутствие влаги при хранении устойчив.

Таллирование анизола. При нагревании 6 г сухого анизола (избыток) и 5 г триизобутирата таллия (защитить от влаги) на водяной бане (30—40 мин.) реакционная масса по охлаждении закристаллизовывается и отсасывается. Выход 2,3 г (44%, считая на триизобутират). После перекристаллизации из дихлорэтана т. пл. 195° (которая при повторной кристаллизации не меняется).

Найдено %: Tl 41,47; 41,66
$C_{15}H_{21}O_5Tl$. Вычислено %: Tl 42,06

Диизобутират *п*-анизилталлия — белое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе.

Таллирование тиофена. К 9,3 г триизобутирата таллия было прилито 12 г тиофена (избыток) и смесь нагрета на водяной бане в течение 5 мин. при перемешивании палочкой (в этих условиях триизобутират таллия полностью не растворяется в тиофене). По охлаждении все отсосано и промыто петролейным эфиром. Выход 8,17 г (88%, считая на триизобутират). Т. пл. 205—206° (с разложением), после кристаллизации из бензола 209—210° (с разложением). Диизобутират α-тиэнилталлия — белое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе.

Найдено %: Tl 44,59; 44,17
$C_{12}H_{17}O_4STl$. Вычислено %: Tl 44,25

Бисмонохлорацетат α-тиэнилталлия. К 3 г диизобутирата α-тиэнилталлия (см. выше), растворенного при нагревании в 200 мл бензола, прибавлено 1,8 г монохлоруксусной кислоты в 10 мл того же растворителя. Тотчас выпал осадок. По охлаждении до комнатной температуры он отсосан. Выход 1,15 г, т. пл. 148—149° (с разложением).

Найдено %: Tl 42,50; 42,76; (по Степанову) Cl 14,36; 14,34
$C_8H_7O_4Cl_2STl$. Вычислено %: Tl 43,04; Cl 14,97

Диизобутират α-тиэнилталлия и бромная ртуть. К 0,3 г диизобутирата α-тиэнилталлия (см. выше), растворенному в 2 мл спирта, прибавлено 0,4 г бромной ртути (избыток) в 4 мл того же растворителя. При нагревании в течение 15 мин. образовался коричневобурый осадок. По охлаждении прибавлена по каплям бромистоводородная кислота до посветления осадка. Осадок отсосан и перекристаллизован из ацетона. Т. пл. 168°. По литературным данным, бромистая α-тиэнилртуть плавится при 169° (6). Смешанная проба без депрессии.

Бисмонохлорацетат-*п*-анизилталлия. К 1,2 г диизобутирата *п*-анизилталлия (см. выше) в 10 мл спирта прибавлен раствор 1 г монохлоруксусной кислоты (избыток) в 1 мл спирта. После частичного испарения выпавший белый кристаллический осадок отсосан и промыт петролейным эфиром. Выход 0,5 г. После перекристаллизации из спирта т. пл. вещества 175—176° (с разложением).

Найдено %: Tl 40,76; 40,91; (по Степанову) Cl 14,15; 14,03
$C_{11}H_{11}O_5ClTl$. Вычислено %: Tl 40,96; Cl 14,25

Диизобутират *п*-анизилталлия и сулема. 1 г диизобутирата *п*-анизилталлия (см. выше) растворен в 15 мл спирта и к нему прибавлен раствор 1 г сулемы в таком же количестве растворителя. После нагревания в течение 15 мин. на водяной бане (бурый осадок), прибавления по каплям соляной кислоты до обесцвечивания осадок отсосан, промыт спиртом, абсолютным эфиром и перекристаллизован из спирта. Т. пл. полученного вещества 239—240°. Т. пл. хлористой *п*-анизилртути 239° ([7]). Смешанная проба без депрессии.

Диизобутират *п*-анизилталлия из ди-*п*-анизилртути. К раствору 4,65 г (0,01 мол.) триизобутирата таллия в 10 мл хлороформа (нагревание) прилита взвесь 3,82 г (0,01 мол.) ди-*п*-анизилртути в 25 мл того же растворителя. После нагревания смеси на водяной бане и фильтрования из фильтрата по охлаждении выделено 3,15 г (выход 65%) вещества с т. пл. 187°. После перекристаллизации из дихлорэтана т. пл. 196° (которая при дальнейшей кристаллизации не менялась).

Найдено %: Tl 41,55
$C_{15}H_{21}O_5Tl$. Вычислено %: Tl 42,06

При смешении этого вещества с диизобутиратом *п*-анизилталлия полученным методом прямого таллирования температура плавления не дает понижения. Далее при обработке вещества сулемой получается также хлористая *п*-анизилртуть.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
21 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. М. Надь, К. А. Кочешков, ЖОХ, 12, 409 (1494). [2] Е. М. Панов, К. А. Кочешков, ДАН, 85, 1037 (1952). [3] Е. М. Панов, К. А. Кочешков, ДАН, 85 1293 (1952). [4] H. Gilman, R. K. Abbott jr., J. Am. Chem. Soc., 65, 122 (1943). [5] F. Challenger, A. V. Richards, J. Chem. Soc., 1934. 408. [6] E. Krause, A. Grosse, Die Chemie d. metallorganischen Verbindungen, Berlin, 1937, S. 164. [7] A. Michaelis, J. Rabinerson, Ber., 23, 2342 (1890). [8] A. Goddard, D. Goddard, Organometallic Compounds, part 1, p. 242 (Newton Friend, A textbook of Inorganic Chemistry, 9), London, 1928.