

УДК 547.25+546.681

ХИМИЯ

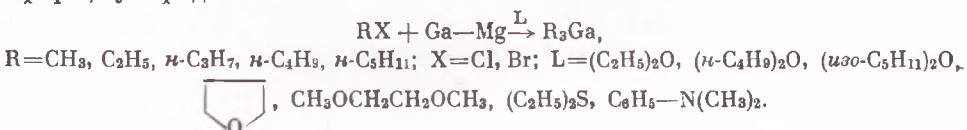
В. И. БРЕГАДЗЕ, Л. М. ГОЛУБИНСКАЯ, Л. Г. ТОНОЯН,
Б. И. КОЗЫРКИН, Б. Г. ГРИБОВ

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ ТРИАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГАЛЛИЯ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 28 IV 1973)

В последние годы галлийорганические соединения приобретают важное практическое значение. Однако все до сих пор известные методы получения галлийтриалкилов обладают рядом недостатков. Обычно они получаются при взаимодействии галогенидов галлия с органическими соединениями магния, цинка (^{1, 2}) и алюминия (³) или металлического галлия с диалкильными производными ртути (¹). Все эти методы отличаются многостадийностью, требуют предварительного получения самовоспламеняющихся (R_2Zn , R_2Al) или высокотоксичных (R_2Hg) соединений или большого количества легковоспламеняющегося растворителя (в случае реакции Гриньяра). Получающиеся галлийорганические соединения необходимо дополнительно очищать от примесей исходных продуктов.

Целью нашей работы была разработка удобного метода синтеза триалкильных производных галлия, свободного от этих недостатков. Он заключается во взаимодействии галлий-магниевого сплава или смеси этих металлов с галоидными алкилами в присутствии добавок органических соединений, содержащих электронодонорные атомы, таких как различные эфиры, сульфиды и амины:



Роль этих добавок заключается в инициировании начальной стадии реакции. Для ее протекания достаточно присутствие инициатора в количестве менее одного моля на моль металла. Реакцию можно проводить в любом инертном растворителе или вообще без него.

Наилучшие выходы достигаются при использовании в качестве растворителя самих инициаторов. Взаимодействие галоидного метила и галоидного этила в диэтиловом эфире (⁴) и иодистого метила в диэтилсульфиде с галлий-магниевым сплавом приводит к комплексным соединениям соответствующих галлийтриалкилов. В остальных случаях (см. табл. 1) галлийтриалкилы были выделены в свободном состоянии.

В отсутствие указанных добавок галлий-магниевый сплав реагирует только с иодистыми алкилами. Причем для начала реакции требуется предварительное инициирование иодом и нагревание до 100–150°. А триметилгаллий, имеющий наиболее важное значение из всех галлийтриалкилов, по такому методу получить вообще невозможно. В противоположность этому, проведение реакции иодистого метила с галлий-магниевым сплавом в среде различных высших эфиров (дигидропиран, диметилформамид) позволило нам получить триметилгаллий с почти количественным выходом (⁵). В присутствии эфиров, сульфидов и аминов повышаются выходы и других галлийтриалкилов. Реакция экзотермична и протекает при комнатной температуре. В реакцию вступают не только иодистые, но также бромистые и хлористые алкилы, что позволяет выбрать галоидный алкил, избыток кото-

Таблица 1

Галлийорганическое соединение	Галоидный алкил	Состав сплава Ga : Mg (мол.)	Растворитель	Выход *, мол. %
(CH ₃) ₃ Ga	CH ₃ J CH ₃ J	2 : 3 2 : 3	(n-C ₄ H ₉) ₂ O 	50 38
(CH ₃) ₂ Ga(C ₂ H ₅) ₂ O	CH ₃ J CH ₃ J	2 : 3 1 : 3	(n-C ₅ H ₁₁) ₂ O (n-C ₅ H ₁₁) ₂ O	55 95
(CH ₃) ₃ Ga(C ₂ H ₅) ₂ S	CH ₃ J CH ₃ J	2 : 3 1 : 3	(C ₂ H ₅) ₂ O (C ₂ H ₅) ₂ O	40 54
(C ₂ H ₅) ₃ Ga	C ₂ H ₅ Br	2 : 3	(C ₂ H ₅) ₂ O	65
(C ₂ H ₅) ₃ Ga · (C ₂ H ₅) ₂ O	C ₂ H ₅ Br	2 : 3	(C ₂ H ₅) ₂ O	80
(C ₃ H ₇) ₃ Ga	n-C ₃ H ₇ Br	1 : 3	(C ₄ H ₉) ₂ S	40
(n-C ₄ H ₉) ₃ Ga	n-C ₄ H ₉ Cl	2 : 3	(C ₂ H ₅) ₂ O	43
	n-C ₄ H ₉ Cl	2 : 3	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	44
	n-C ₄ H ₉ Cl	2 : 3	(n-C ₄ H ₉) ₂ O	46
(n-C ₅ H ₁₁) ₃ Ga	n-C ₅ H ₁₁ Br	2 : 3	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	42

* В расчете на взятый галлий.

рого легче отделяется от получающихся галлийтриалкилов при фракционировании реакционной смеси, что удешевляет процесс и делает его более универсальным. Наряду со сплавом галлий — магний, может быть использована смесь этих металлов. Лучшие выходы конечных продуктов получаются в случае сплавов при весовом соотношении Ga и Mg 1 : 1 (1 : 3 в мол.). Данные о влиянии растворителя и состава сплава на выход галлийтриалкилов приведены в табл. 1.

Описанный метод получения триалкильных производных галлия может быть с успехом применен, благодаря доступности исходного сырья, одностадийности процесса и возможности проведения его при комнатной температуре и нормальному давлении.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук ССР
Москва

Поступило:
23 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. M. Dennis, W. I. Patnode, J. Am. Chem. Soc., **54**, 182 (1932). ² C. A. Kraus, F. E. Toonder, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., **19**, 292 (1933). ³ Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, ЖХХ, **31**, 3662 (1961). ⁴ Л. М. Голубинская (Беднова), Рефераты докладов научной конференции молодых ученых МГУ, М., 1968, стр. 74. ⁵ Л. М. Голубинская, В. И. Брегадзе и др., Авт. свид. по заявке № 1668172/23-4 с приоритетом от 4/VI 1971 г.