

А. Б. БРУКЕР

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ МЫШЬЯК- И СУРЬМЯНОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ДИАЗОРЕАКЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 20 IV 1947)

Реакции получения мышьяк- и сурьмяноароматических соединений через ароматические диазосоединения можно разделить на две группы. К первой группе относятся реакции Барта (1), Шмидта (2) и Шеллера (3). В результате этих реакций увеличивается валентность металла и образуются главным образом первичные металлоароматические соединения. Ко второй группе относятся в первую очередь реакции Несмеянова (4), а также, повидимому, реакции Уотерса (5), Виланда (6), Зейда, Шерлина и Браза (7). Эти реакции приводят к получению главным образом соединений с трехвалентным металлом, причем образуется смесь первичных, вторичных и третичных металлоароматических соединений.

Имеется ряд попыток представить механизм этих реакций (5-8). Однако предложенные теоретические представления в большинстве своем носят частный характер и не объясняют, почему в результате реакций первой группы получают главным образом первичные продукты, а в результате реакций второй группы, кроме первичных, — вторичные и третичные продукты.

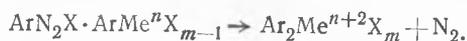
Нашей целью является дать объяснение как механизма всех реакций получения мышьяк- и сурьмяноароматических соединений через диазоароматические соединения, так и особенностей реакций первой и второй групп. Мы исходим из следующих положений:

1. Производные сурьмы и мышьяка склонны к образованию комплексов с галоидарилдиазонием и поэтому сурьмяно- и мышьякарматические соединения получают, повидимому, в основном за счет образования промежуточных комплексов.

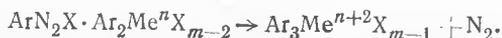
2. Первичные продукты получают из комплексов, в которых металл не связан с органическим радикалом (первичный комплекс):



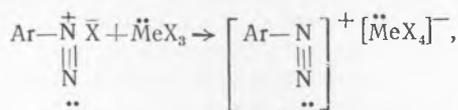
(n — валентность металла, m — количество галоидных атомов или гидроксильных групп при металле). Вторичные продукты получают из комплексов, имеющих при металле один радикал (вторичный комплекс):



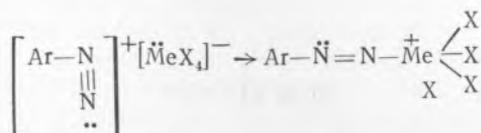
Третичные продукты получают из комплексов, имеющих при металле два радикала (третичный комплекс):



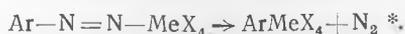
3. Образование металлороматических соединений по диазореакции идет таким путем. Сперва образуется комплекс



затем металл окисляется с образованием ковалентной $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} - \text{Me}$ -связи



и, наконец, происходит распад диазосоединения с образованием металлороматического соединения:



4. При разложении такого диазосоединения присоединение арильного радикала к металлу происходит одновременно с выделением азота, т. е. данная реакция протекает не за счет образования свободных радикалов, а, повидимому, через переходное состояние, которому отвечает конфигурация, в которой арил и металл несколько сближены, а связь арил-азот и металл-азот несколько ослаблена. Отсюда становится очевидным, что при разложении комплекса $\text{ArN}=\text{N}-\text{MeX}_4$ к металлу присоединяется лишь один арильный радикал.

Обоснованием указанных положений являются следующие факты.

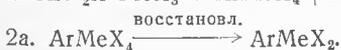
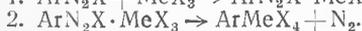
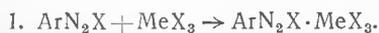
1) Когда реакция получения металлороматических соединений проводится без специального восстановителя и исключена возможность образования вторичных и третичных комплексов, что имеет место в реакциях, относящихся к первой группе, получают, как правило, только первичные продукты, т. е. только один арильный радикал присоединяется к металлу.

2) Когда металл соединения, вступающего в реакцию, уже связан с одним арильным радикалом, то, как показали наши опыты (⁹, ¹⁰), при реакции к металлу присоединяется второй радикал и образуются только вторичные продукты. Если же при металле имеются два арильных радикала, то в результате реакции получают третичные продукты.

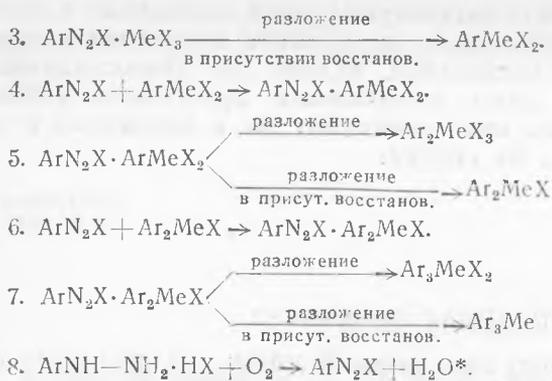
3) Когда реакция протекает в присутствии восстановителей и в среде, являющейся растворителем для соответствующих арилгалоид-металлов, т. е. в условиях, при которых возможно образование комплексов типа $\text{ArN}_2\text{X} \cdot \text{ArMeX}_2$ или $\text{ArN}_2\text{X} \cdot \text{Ar}_2\text{MeX}$, то, наряду с первичными продуктами, получают вторичные и третичные продукты.

Мы не приводим здесь других экспериментальных данных, могущих также служить обоснованием наших положений. Укажем только в частности, что соединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{AsCl}_3$ нацело титруется иодом, что свидетельствует о трехвалентности металла в комплексе типа $[\text{ArN}_2]^+ [\text{MeX}_3]^-$.

Исходя из указанных положений, мы предлагаем следующую схему, объясняющую получение мышьяк- и сурьмяноароматических соединений по всем диазореакциям:



* Под X подразумевается галоид, гидроксил или арильный радикал.



Реакции первой группы (Барта, Шмидта, Шеллера и др.) протекают по уравнениям 1 и 2 и на этом заканчиваются, так как отсутствует специальный восстановитель, вследствие чего не образуются (как правило) вторичные и третичные комплексы, необходимые для получения вторичных и третичных продуктов.

Для того чтобы получить вторичные продукты, используя реакции первой группы, необходимо восстановить первичный продукт (уравнение 2а) и получить вторичный комплекс (уравнение 4), разложение которого дает вторичный продукт (уравнение 5). Такой путь получения вторичных продуктов имеет место, например, при втором сочетании Барта.

Реакция Несмеянова приводит к образованию первичных, вторичных и третичных продуктов, так как: 1) присутствует восстановитель; 2) среда является растворителем арилгалоидных соединений мышьяка и сурьмы; 3) в процессе реакции образуется за счет диссоциации двойных соединений арилдиазоний. Таким образом, налицо все условия для получения вторичных и третичных комплексов, дающих вторичные и третичные продукты. Первичный же продукт получается за счет исходного двойного соединения.

Реакция Несмеянова протекает по уравнениям 3, 4, 5, 6 и 7. Реакция Уотерса, по нашему мнению, отличается в основном от реакции Несмеянова тем, что двойное соединение, из которого исходит Несмеянов, получается у Уотерса за счет взаимодействия треххлористого металла с хлористым арилдиазонием. Сам треххлористый металл образуется при окислении металла хлористым арилдиазонием. Восстановителем же служит металл.

В реакциях Виланда, Зейде, Шейлина и Браза арилдиазосоединение получается окислением арилгидразина мышьяковой или арилмышьяковой кислотой, которая при этом восстанавливается до мышьяковистой кислоты.

Арилдиазосоединение с производными трехвалентного мышьяка дает первичный комплекс **. Восстановителем является арилгидразин.

Когда реакция проводится в соляной кислоте, не растворяющей фенолдихлорарсин, она приводит к получению только первичных продуктов. Процесс идет по уравнениям 8, 1, 2 и 2а. Если же реакция проводится в другой среде, являющейся растворителем для первичных продуктов, то процесс идет дальше (по уравнениям 3, 4, 5, 6 и 7) и приводит к получению также вторичных и третичных продуктов.

* Под X подразумевается галоид или гидроксил.

** Возможность такого пути для образования первичного комплекса доказана нашими опытами: нами были получены первичные комплексы как для мышьяка, так и для сурьмы, исходя из арилгидразина и производных соответствующего трехвалентного металла, в присутствии окислителя.

Из сказанного видно, что выдвинутые нами положения и приведенная схема не только объясняют все реакции получения мышьяк- и сурьмяноароматических соединений, исходя из диазосоединений, и их особенности, но и дают возможность предсказать условия, необходимые для получения как первичных, так и вторичных и третичных продуктов, а также их смесей.

Поступило
20 IV 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Bart, Ann., 429, 55 (1922); Герм. патент № 250264. ² H. Schmidt, *ibid.* 421, 174 (1920). ³ E. Scheller, герм. патент № 522892; С. 1932, II, 313. ⁴ А. Н. Несмеянов, ЖРХО, 61, 1393, 1407 (1929); ЖОХ, 1, 598 (1931); 4, 664 (1934); 6, 144, 167, 172 (1936); Изв. АН СССР, ОХН, 6, 416 (1944). ⁵ W. A. Waters, J. Chem. Soc., 2007, 2014 (1937); 113, 843, 1077 (1938); 864 (1939). ⁶ H. Wiland, Ann., 431, 33 (1923). ⁷ O. A. Seide, S. M. Scherlin и G. J. Bras, J. prakt. Chem., 138 55, 225 (1933). ⁸ H. Schmidt, Ann., 421, 159 (1920); Гаттерман и Виланд, практ. работы по орг. химии, 56, 2489 (1923); А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МТУ, 297 (1934); А. Н. Несмеянов и К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 416 (1944); Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 617 (1945). ⁹ А. Б. Брукер, ЖОХ, 6, 1823 (1936). ¹⁰ А. Б. Брукер и Е. С. Мехлис, там же, 7, 1880 (1937).