

А. Б. БРУКЕР и Ф. Л. МАКЛЯЕВ

**О РОЛИ МЕДИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕТАЛЛОАРОМАТИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ ПО ДИАЗОРЕАКЦИИ И НЕКОТОРЫЕ  
СООБРАЖЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ЗАНДМЕЙЕРА**

*(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 3 IX 1948)*

Зандмейер<sup>(1)</sup> впервые установил значительное влияние солей меди на разложение соли диазония, получив из солей диазония и хлористой или бромистой меди, соответственно, хлор- и бромбензол, в то время как при разложении солей диазония в тех же условиях, но в отсутствие меди получается главным образом фенол. Тот же эффект дает и металлическая медь (реакция Гатерманна)<sup>(2)</sup>.

Медь\* и ее соли играют большую роль также и при получении металлоароматических соединений по диазореакции, если последняя протекает не в щелочной среде. Так например, присутствие меди необходимо для получения мышьяк- и сурьмяно-ароматических соединений по реакции Шеллера<sup>(3)</sup> и для получения мышьяк- и ртутиароматических соединений по реакции Зейде, Шерлин и Браза<sup>(4)</sup>.

Во всех этих случаях имеет место взаимодействие диазосоединения с неорганическими соединениями металлов.

Однако Виланд и Маделунг<sup>(7)</sup>, исходя из фенол- и дифенилмышьяковой кислоты и фенилгидразина\*\*, получили трифениларсин и в отсутствие меди.

Представляло интерес выяснить, является ли причиной того, что в реакции Виланда и Маделунга арилирование протекает и в отсутствие меди, то, что у мышьяка уже имеется один арильный радикал, или что реакция проводится в более жестких условиях (при температуре 150° и выше).

Для этого нами была проведена реакция между фенилгидразином и фенолмышьяковой кислотой в отсутствие меди в водной среде (среда, в которой протекает реакция Зейде, Шерлин и Браза) при температуре 70—75°. При этом был получен дифениларсиноксид и трифениларсин с выходом до 40%, т. е. арилирование мышьякароматических соединений в условиях реакции Зейде, Шерлин и Браза, как и в условиях реакции Виланда, протекает и в отсутствие меди.

С другой стороны, если арилировать мышьяковую кислоту в условиях реакции Виланда, но в присутствии меди, то получается трифениларсин.

\* В некоторых реакциях А. Н. Несмеянова<sup>(5)</sup> и Уотерса<sup>(6)</sup> роль меди выполняют другие металлы.

\*\* Нами было доказано, что когда реагентом вместо диазония является арилгидразин, арилирующим средством служит арилдиазоний.

Следовательно, когда исходным продуктом служит неорганическое соединение мышьяка, для получения мышьякаароматических соединений необходимо присутствие меди. Если же арилируется ароматическое соединение мышьяка, то реакция протекает и без меди.

Аналогичные факты имеют место и при получении сурьмяноароматических соединений.

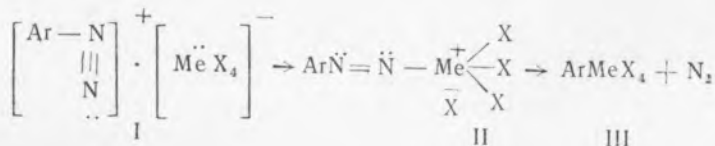
При разложении двойного соединения хлористого фенилдиазония и треххлористой сурьмы  $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$  в солянокислой среде образуются фенол, дифенил и неорганические соединения сурьмы<sup>(8)</sup>. При взаимодействии хлористого фенилдиазония и треххлористой сурьмы в присутствии солей меди получают первичные сурьмяноароматические соединения<sup>(9)</sup>.

Разложение же двойного соединения фенилдиазония и фенилстибдиндихлорида  $C_6H_5N_2Cl \cdot C_6H_5SbCl_2$  в горячей соляной кислоте дает дифенилстибдинтрихлорид в отсутствие меди<sup>(10)</sup>.

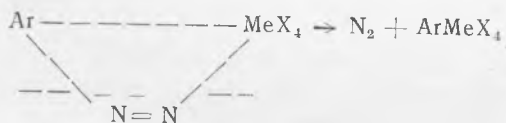
Таким образом, можно считать очевидным, что арирование арилдiazосоединениями неорганических соединений мышьяка и сурьмы протекает только в присутствии меди, в то время как арирование мышьяк- и сурьмяноароматических соединений протекает без меди.

По нашему мнению, объяснить это явление можно следующим образом.

Одним из нас<sup>(11)</sup> было высказано предположение, что образование металлоароматических соединений проходит через стадию превращения комплексного соединения I в ковалентное диазосоединение II, которое разлагается с выделением азота с образованием металлоароматического соединения III:



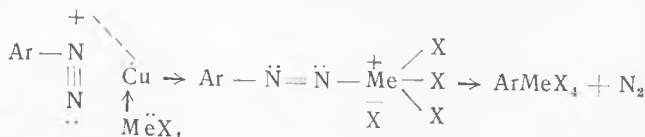
Переход II в III происходит без предварительной диссоциации II на ионы или радикалы. Промежуточный активный комплекс распадается с одновременным выделением азота и образованием продукта III:



Особенностью такого типа распада является направленность реакции, в результате которой происходит присоединение одного R к металлу.

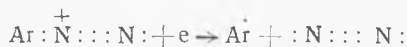
Переход соединения I в соединение II можно рассматривать как окислительно-восстановительный процесс, при котором металл отдает один электрон азоту.

Для комплекса I, в котором все X являются неорганическими остатками, такой переход происходит, повидимому, только в присутствии меди, отдающей один электрон азоту и воспринимающей его от металла:

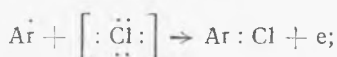


В этом случае, когда в соединении I хотя бы один X является ароматическим радикалом, переход металла в четырехвалентное положительное состояние с одновременным образованием ковалентной связи его с азотом облегчается за счет резонансов с бензольным ядром. Благодаря этому становится возможным получение вторичных и третичных металлоароматических соединений и в отсутствие меди или другого посредника.

Уотерс<sup>(12)</sup>, объясняя реакцию Зандмейера, указал, что медь отдает электрон катиону диазония, благодаря чему образуется свободный арильный радикал и выделяется азот:



Свободный арильный радикал реагирует с анионом галоида, давая арилгалогенид и электрон:



этот электрон воспринимается медью.

Хогсон<sup>(13)</sup> считает, что в этой реакции хлористая и бромистая медь при растворении в хлороводородной или бромоводородной кислоте образует комплексный анион  $(\text{CuCl}_4)^{3-}$  или, соответственно,  $(\text{CuBr}_4)^{3-}$ . Этот анион присоединяется к катиону диазония, образуя промежуточный комплекс. Галогид комплекса отдает углероду электрон, который, переходя к азоту, приводит к выделению молекулы азота. При этом образуется связь потерявшего заряд атома галоида с арильным радикалом. В то же время комплексный анион, содержащий медь, компенсирует уход хлора за счет находящихся в растворе хлор-ионов от хлорида диазония.

Как показано рядом авторов<sup>(14)</sup>, при реакции Зандмайера образуется двойное соединение типа  $\text{ArN}_2\text{X} \cdot \text{Cu}_2\text{X}_2$ . Это дает основание предполагать, что указанное соединение является промежуточной стадией образования арилгалоида.

Нами было показано<sup>(11)</sup>, что образование металлоароматических соединений через диазосоединения имеет общие черты с реакцией Зандмейера.

С нашей точки зрения, механизм последней заключается в том, что распад двойного соединения протекает через промежуточные стадии образования смешанных медьароматических соединений.

Вышеуказанное двойное соединение  $\text{ArN}_2\text{X} \cdot \text{Cu}_2\text{X}_2$  распадается с выделением  $\text{CuCl}_2$  и образуется нестойкое соединение  $\text{ArN}=\text{NCuX}$ ; последнее выделяет азот и образуется  $\text{ArCuX}$  по тому же механизму, по которому, как показано одним из нас<sup>(11)</sup>, протекает реакция образования мышьяк- и сурьмяноароматических соединений при разложении комплексов  $\text{ArN}_2\text{X} \cdot \text{AsX}_3$  и  $\text{ArN}_2\text{X} \cdot \text{SbX}_3$ .  $\text{ArCuX}$ , будучи нестойким соединением, распадается с образованием  $\text{ArX}$  и меди. Последняя снова дает в солянокислой среде  $\text{Cu}_2\text{X}_2$ .

Поступило  
2 IX 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. T. Sandmeyer, Ber., 17, 1633, 2650 (1884). <sup>2</sup> L. Gattermann, Ber., 25, 1091 (1892). <sup>3</sup> E. Scheller, Zbl., 2, 2567 (1932); герм. пат. № 622892. <sup>4</sup> О. А. Зейде, С. М. Шерлин и Г. И. Браз, J. prakt. Chem., 138, 55, 225 (1933). <sup>5</sup> А. Н. Несмеянов, ЖРХО, 61, 1393, 1407 (1929); ЖОХ, 1, 598 (1931);

**4, 664 (1934);** А. Н. Несмеянов и К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, **6**, 416 (1944). <sup>6</sup> W. A. Waters, J. Chem. Soc., 864 (1939). <sup>7</sup> H. Wiland u. Madelung, Ann., **55**, 225 (1933). <sup>8</sup> P. May, J. Chem. Soc., **101**, 1039 (1912), <sup>9</sup> G. O. Douk and H. Steinman, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1987 (1946). <sup>10</sup> А. Б. Брукер, ЖОХ, **6**, 1823 (1936); А. Б. Брукер и Е. С. Мехлис, там же, **7**, 1880 (1932); А. Б. Брукер и Н. М. Никифорова, ЖОХ, **6**, 1133 (1948). <sup>11</sup> А. Б. Брукер, ДАН, **58**, **803 (1947); А. Б. Брукер, ЖОХ, 7, 1297 (1948).** <sup>12</sup> W. A. Waters, J. Chem. Soc., 266 (1942). <sup>13</sup> H. U. Hodgson, Chem. Rev., **40**, 251 (1947). <sup>14</sup> A. Hantsch, Ber., **28**, 1734 (1895); E. Leimann, Ber., **19**, 810 (1886); А. Б. Брукер и Л. З. Соболевский, ЖОХ, **5**, 1025 (1935); P. Waenting u. J. Thomas, Ber., **46**, 3923 (1913).