

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⁽¹⁾ 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)⁽²⁾.

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⁽³⁾ и для получения мышьяк- и ртутиароматических соединений по реакции Зейде, Шерлин и Браза⁽⁴⁾.

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

Однако Виланд и Маделунг⁽⁷⁾, исходя из фенол- и дифенилмышьякковой 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 фенолмышьякковой 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.

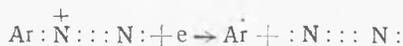
С другой стороны, если арилировать мышьяковую кислоту в условиях реакции Виланда, но в присутствии меди, то получается трифениларсин.

* В некоторых реакциях А. Н. Несмеянова⁽⁵⁾ и Уотерса⁽⁶⁾ роль меди выполняют другие металлы.

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

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⁽¹²⁾, 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⁽¹³⁾ 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⁽¹⁴⁾, 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⁽¹¹⁾, 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 CuCl_2 и образуется нестойкое соединение $\text{ArN}=\text{NCuX}$; последнее выделяет азот и образуется ArCuX по тому же механизму, по которому, как показано одним из нас⁽¹¹⁾, протекает реакция образования мышьяк- и сурьмяноароматических соединений при разложении комплексов $\text{ArN}_2\text{X} \cdot \text{AsX}_3$ и $\text{ArN}_2\text{X} \cdot \text{SbX}_3$. ArCuX , будучи нестойким соединением, распадается с образованием ArX и меди. Последняя снова дает в солянокислой среде Cu_2X_2 .

Поступило
2 IX 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. T. Sandmeyer, Ber., 17, 1633, 2650 (1884). ² L. Gattermann, Ber., 25, 1091 (1892). ³ E. Scheller, Zbl., 2, 2567 (1932); герм. пат. № 622892.
⁴ О. А. Зейде, С. М. Шерлин и Г. И. Браз, J. prakt. Chem., 138, 55, 225 (1933). ⁵ 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). ⁶ W. A. Waters, J. Chem. Soc., 864 (1939). ⁷ H. Wiland u. Madelung, Ann., **55**, 225 (1933). ⁸ P. May, J. Chem. Soc., **101**, 1039 (1912), ⁹ G. O. Douk and H. Steinman, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1987 (1946). ¹⁰ 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). ¹¹ А. Б. Брукер, ДАН, **58**, **803 (1947); А. Б. Брукер, ЖОХ, 7, 1297 (1948).** ¹² W. A. Waters, J. Chem. Soc., 266 (1942). ¹³ H. U. Hodgson, Chem. Rev., **40**, 251 (1947). ¹⁴ 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).