

А. Я. ЯКУБОВИЧ, В. А. ГИНСБУРГ и С. П. МАКАРОВ

**СИНТЕЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА ДИАЗОМЕТОДОМ
СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 17 I 1950)

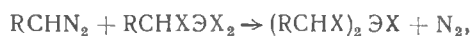
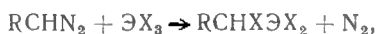
Синтез элементоорганических соединений с помощью ароматических диазосоединений широко исследован для ряда металлов и металлоидов. Аналогичный метод синтеза в алифатическом ряду через алифатические диазосоединения был известен лишь для ртути.

Хиллерман и Ньюман⁽¹⁾ показали, что при реакции диазометана и фенилдиазометана с галоидными солями ртути образуются α -галоидалкилртутные соединения; аналогично, как установили А. Несмеянов и Г. Повх, реагирует диазоуксусный эфир с сулемой⁽²⁾.

В дальнейшем ряд авторов пытался получить с помощью алифатических диазосоединений органические производные цинка⁽³⁾, железа⁽⁴⁾, олова⁽⁴⁾, фосфора⁽⁵⁾. Однако все эти попытки заканчивались неудачно. Таким образом, могло создаться впечатление, что алифатические диазосоединения, в отличие от ароматических, не могут быть использованы как реагенты, с помощью которых возможно синтезировать различные элементоорганические соединения, и что синтез ртутиорганических соединений является частным случаем — исключением.

Это особое взаимоотношение галоидных неорганических солей ртути и алифатических диазосоединений нам представлялось маловероятным, тем более, что одному из нас еще ранее удалось получить диазометодом алифатические мышьякорганические соединения⁽⁶⁾. В связи с этим было предпринято детальное исследование с целью выявления возможности и условий синтеза различных элементоорганических соединений алифатического ряда диазометодом. В настоящей статье мы сообщаем результаты исследований по синтезу органических соединений элементов V группы.

Хлориды трехвалентных мышьяка, сурьмы и висмута при температуре 0—+5° легко взаимодействуют с алифатическими диазосоединениями с образованием соответствующих α -галоидалкильных производных по схеме (где Э — элемент As, Sb, Bi):



Применяя различные алифатические диазосоединения, можно получать α -галоидалкильные производные, содержащие разные алифатические радикалы. Обычно при этих реакциях возникают смеси моно-,

ди- и три-алкильных производных элементов, причем преимущественное образование веществ с той или иной степенью алкилирования зависит от исходного соотношения реагентов. Увеличение относительного количества диазосоединения ведет к преимущественному образованию вторичных или третичных продуктов, избыток исходного хлорида — к образованию первичных соединений. Выходы продуктов, получаемых при этих реакциях, составляют 30—50% от теории по диазосоединению.

Аналогичным образом взаимодействуют диазоалифатические соединения с треххлористым и трехбромистым фосфором. В этом случае при проведении реакции при низких температурах (—50—60°) с выхо-

Таблица 1

Формула вещества	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С/р	d_{20}^{20}	n_D^{20}
$(\text{CH}_3\text{CHCl})_2\text{AsCl}$	—	51,5°/1 мм	1,553	1,5870
$(\text{CH}_3\text{CHCl})_3\text{As}$	—	81—82°/2 мм	$d_4^{20} = 1,445$	$n_D^{25} = 1,5307$
$\text{ClCH}_2\text{BiO}^*$	Легко разлагается, иногда со взрывом			
$\text{ClCH}_2\text{SbCl}_2$	36—38	86,5°/2 мм	2,677	—
$(\text{ClCH}_2)_3\text{Sb}$	—	105°/3 мм	2,038	—
$(\text{ClCH}_2)_3\text{SbBr}_2$	90—90,5	—	—	—
$(\text{CH}_3\text{CHCl})_2\text{SbCl}$	—	69,5°/1 мм	1,831	—
$(\text{CH}_3\text{CHCl})_2\text{SbOOH}$	190 не плав.	—	—	—
$\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$	—	80°/140 мм	1,5289	1,5247
$\text{CH}_3\text{CHClPCl}_2$	—	64°/50 мм	1,4232	1,5090
$\text{ClCH}_2\text{PCl}_4^{**}$	102—104	—	—	—
$\text{CH}_3\text{CHClPCl}_4$	разл.	—	—	—
$\text{ClCH}_2\text{POCl}_2$	—	103°/30 мм	1,6444	1,4945
$\text{CH}_3\text{CHClPOCl}_2$	—	70°/8 мм	1,5424	1,4930
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHClPOCl}_2$	—	84°/25 мм	1,3236	1,5010
$\text{ClCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$	92	—	—	—
$\text{ClCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	183 разл.	—	—	—
$\text{CH}_3\text{CHClPO}(\text{OH})_2$	100	—	—	—
$\text{ClCH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	—	86°/3 мм	1,1909	1,4360
$\text{CH}_3\text{CHClPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	—	93°/5 мм	1,1474	1,4370
$\text{CH}_3\text{CHClPO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$	154—155	—	—	—
$\text{BrCH}_2\text{PBr}_2$	—	70°/4 мм	2,6357	—
$\text{BrCH}_2\text{POBr}_2$	38	112°/2 мм	2,7030	1,6120
$\text{BrCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	187 разл.	—	—	—
$\text{BrCH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	—	99°/1 мм	1,4474	1,4587
$(\text{ClCH}_2)_3\text{PO}^{***}$	100,5	—	—	—
$(\text{CCl}_3)_3\text{P}$	203 разл.	—	—	—
$(\text{CH}_3\text{CHCl})_2\text{POOH}$	107	—	—	—
$(\text{CH}_3\text{CHCl})_2\text{POOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	160 разл.	—	—	—
$(\text{CCl}_3)_3\text{PO}$	53	—	—	—

* Образующийся хлорид в условиях реакции гидролизуеться, превращаясь в окись.

** Легко хлорируется до CCl_3PCl_4 (образующего при гидролизе водой устойчи-

вый полухлорангидрид CCl_3PO с т. пл. 79°). Трихлорметилфосфиновая кислота

может быть получена при гидролизе соляной кислотой (в запаянной ампуле) как названного полухлорангидрида, так и диэтилового (или метилового) эфира трихлорметилфосфиновой кислоты, описанного Г. Камаем (?). Т. пл. $\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 87°.

***. Описан в виде гидрата с т. пл. 88—89° (6).

дом в 40% образуются соответствующие α -галоидалкилфосфиндигалогениды



При взаимодействии алкилфосфиндигалогенидов с алифатическими диазосоединениями (как и при проведении реакции между PX_3 и $RCHN_2$ при более высоких температурах) образуются твердые фосфорорганические соединения более сложного строения, чем ожидаемые.

Галогениды пятивалентного фосфора типа POX_3 ($POCl_3$ и $POBr_3$) не взаимодействуют с алифатическими диазосоединениями. В отличие от них пятихлористый фосфор легко образует ди- и три- (α -галоидалкильные) производные пятивалентного фосфора.

Как видно, реакция взаимодействия диазоалифатических соединений с галогенидами элементов V группы является общей и может служить удобным методом синтеза малоизученных и труднодоступных α -галоидалкильных производных указанных элементов.

В табл. 1 приводится описание свойств полученных нами по описываемому методу соединений и некоторых их производных.

Необходимые для синтезов алифатические диазосоединения готовились в эфирном или бензольном растворе и применялись осушенными путем вымораживания над твердым едким кали при -70° и затем стояния над Na-проволокой. Для получения описанных α -галоидалкильных элементоорганических производных в раствор галогенида элемента в эфире или бензоле при размешивании приливался при указанных температурах раствор алифатического диазосоединения. По окончании взаимодействия (прекращение выделения азота и обесцвечивание раствора) растворитель удалялся и продукты реакции разгонялись.

Поступило
23 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Hellerman and M. Newman, Journ. Am. Chem. Soc., 54, 2859 (1933).
² А. Несмеянов и Г. Повх, Бер., 67, 972 (1934). ³ G. Garonna and B. Sansone, C., 1939, II, 3974. ⁴ А. Несмеянов и А. Сегалевич, Изв. АН СССР, ОХН, 8 (1942). ⁵ В. Плец, ЖОХ, 7, 270 (1937); H. Staudinger, Helv. Chim. Acta, 2, 619 (1919). ⁶ Г. Браз и А. Якубович, ЖОХ, 11, 41 (1941). ⁷ Г. Камай, ЖОХ, 16, 1521 (1946). ⁸ A. Hoffman, Journ. Am. Chem. Soc., 52, 2995 (1930).