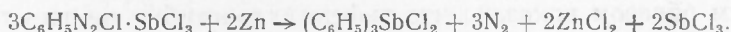
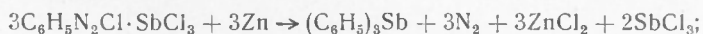
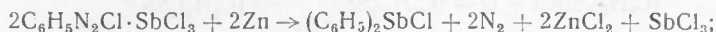
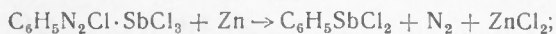


О. А. РЕУТОВ и О. А. ПТИЦЫНА

К ВОПРОСУ О СИНТЕЗЕ СУРЬМЯНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТОДОМ ДВОЙНЫХ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 13 VI 1951)

А. Н. Несмеяновым и К. А. Кочешковым ⁽¹⁾ предложен метод синтеза ароматических сурьмяноорганических соединений через двойные диазониевые соли. Протекающие при этом реакции могут быть выражены следующими суммарными уравнениями:



Хотя общий выход сурьмяноорганических соединений в этом методе высок (около 80%), однако известным недостатком метода является образование смеси продуктов (обычно трех).

В настоящей работе мы исходили из предположения, что варьирование условий реакции и обработки реакционной смеси может привести к изменению соотношения количеств образующихся сурьмяноорганических соединений, а также к уменьшению их числа. Исследования в этом направлении дали обнадеживающие результаты.

При разложении двойной соли хлористого фенилдиазония и треххлористой сурьмы порошком цинка образуется смесь трифенилдихлорстибина, фенилдихлорстибина и дифенилхлорстибина ⁽¹⁾. Оказалось, однако, что если вместо отгонки растворителя в вакууме из реакционной смеси испарить его при комнатной температуре, трифенилдихлорстибин совершенно не образуется.

20 г соли Мэя при перемешивании разложено 5 г цинковой пыли в 60 мл этилацетата, нагретого до 60°. Перемешивание продолжалось еще 20 мин. Неорганический осадок отфильтрован, растворитель испарен из фильтрата при комнатной температуре. Оставшаяся вязкая масса обработана холодной 5N соляной кислотой, после чего прибавлен 96%-этиловый спирт. Из спирта выпало ничтожное количество вещества, нерастворимого в уксусной кислоте (неорганические соединения сурьмы).

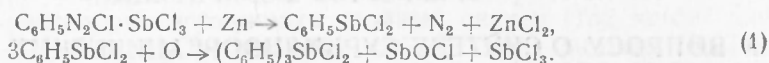
При вливании спиртового раствора в аммиак выпало 5 г фенилстибиноксида (42% теории), который промыт небольшим количеством спирта и многократно эфиром.

Найдено %: Sb 56,52
C₆H₅SbO. Вычислено %: Sb 56,69

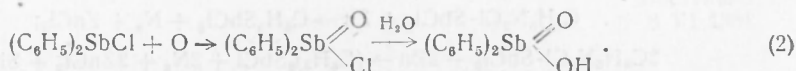
Из эфирной промывной жидкости выделено 2 г дифенилстибин-оксида (59% теории), который идентифицирован в виде дифенилстибинацетата. Т. пл. 131—132° (литературные данные ⁽²⁾ т. пл. 132°).

Такой же результат получается в том случае, когда растворитель отгоняется в вакууме в токе азота. Таким образом ясно, что трифенилдихлорстибин, обычно образующийся при методе двойных диазониевых солей, получается не в результате разложения соли Мэя цинком, а в результате вторичной реакции, протекающей при обработке реакционной смеси. В этой реакции принимает участие кислород воздуха; реакция эта не идет при комнатной температуре, но протекает при 30—35° (температура отгонки растворителя).

Механизм процесса, вероятно, следующий:



Для того чтобы решить вопрос, не образуется ли также трифенилдихлорстибин из дифенилхлорстибина, присутствующего в реакционной смеси, был проведен следующий опыт: дифенилхлорстибин растворен в этилацетате и из раствора при температуре 30—35° отогнан растворитель. В результате этой операции из дифенилхлорстибина была получена с количественным выходом дифенилстибиновая кислота, вероятно, образующаяся по уравнению:



Таким образом показано, что дифенилхлорстибин не дает трифенилдихлорстибина; последний может образоваться только из фенилхлорстибина (уравнение (1)).

Нам удалось также направить реакцию разложения двойной диазониевой соли таким образом, что в качестве единственного продукта с 60% выходом образуется дифенилстибиновая кислота *.

10 г соли Мэя разложено 2,5 г цинковой пыли в 50 мл этилацетата, предварительно нагретого до 60°. Неорганический осадок отфильтрован; к фильтрату, нагретому до 60°, добавлено еще 5 г соли Мэя. Происходит бурная реакция; вся соль Мэя растворяется в 10—15 мин. Раствор нагревался в течение 30 мин. на водяной бане при температуре 30—35°. Растворитель испарен. После обычной обработки выделено 4,2 г комплекса дифенилстибиновой кислоты с трехокисью сурьмы (60,4% теории).

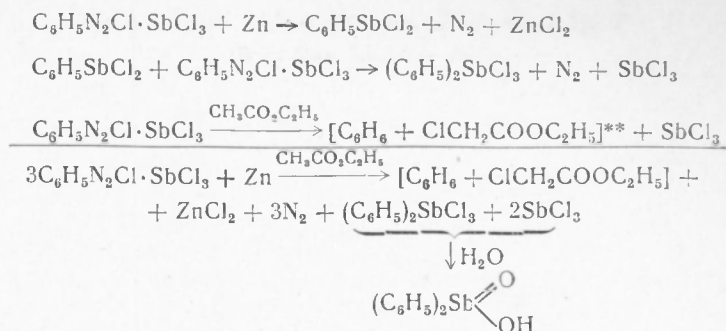
Найдено %: Sb 60,46
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbO}_2\text{H} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$. Вычислено %: Sb 60,85

При растворении полученного вещества в горячей разбавленной соляной кислоте получен дифенилтрихлорстибин с т. пл. 175,5—176° (литературные данные ⁽³⁾ т. пл. 176°).

Найдено %: C 37,78; H 3,12
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3$. Вычислено %: C 37,70; H 2,64

Образование комплекса дифенилстибиновой кислоты с трехокисью сурьмы может быть выражено следующей схемой:

* Следует отметить, что это вещество обычно совершенно не образуется по методу двойных диазониевых солей и вообще является трудно доступным.



Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов и К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 416 (1944).
² H. Schmidt, Lieb. Ann., 429, 138 (1922). ³ G. Morgan and F. Micklethwait, Journ. Chem. Soc., 99, 2293 (1911).

* Продукты, указанные в прямых скобках, не идентифицировались.