

Е. М. ПАНОВ и член-корреспондент АН СССР К. А. КОЧЕШКОВ

О НОВОМ ОСНОВНОМ КЛАССЕ ПРОСТЕЙШИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА ArPbX_3

Для элементов четвертой группы периодической системы Менделеева возможны следующие классы металлоорганических соединений: R_4Me , R_3MeX , R_2MeX_2 , RMeX_3 (где $\text{Me} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; R — органический радикал; X — кислотный остаток).

В силу трудностей синтетического характера долгое время не удавалось получить некоторые классы. Так, соединения ArSnX_3 (где Ar — ароматический радикал) удалось синтезировать одному из нас лишь в 1929 г. (1). И наконец, хотя первое свинцовоорганическое соединение было описано еще в 1853 г., до настоящей работы не был известен основной класс простейших свинцовоорганических соединений, в котором была бы только одна связь свинца с органическим радикалом ArPbX_3 . О соединениях этого класса в алифатическом ряду имеются только работы Лесбра (2), по утверждению которого трехгалоидный алкилсвинец образуется аналогично трехгалоидному алкилолову (например, при действии галоидного алкила на плюмбит натрия). Однако экспериментальная проверка, проведенная Калингертом и сотр. (3) в 1948 г., не подтвердила данных Лесбра.

Действительно, соединения класса RPbCl_3 должны резко отличаться от аналогичных оловоорганических соединений. Оловоорганические соединения RSnCl_3 аналогичны по структуре и характеру устойчивому четыреххлористому олову, тогда как соединения класса RPbCl_3 близки по строению к крайне нестойкому четыреххлористому свинцу и сами должны отличаться значительной неустойчивостью. На вероятную нестойкость соединений алифатического ряда RPbX_3 (где X — галоид) указано рядом авторов (4). Между тем, Лесбр для синтеза треххлористого метилсвинца применял кипячение метилплюмбоновой кислоты с концентрированной соляной кислотой. В этих условиях должно иметь место полное деалкилирование свинцовоорганического соединения с образованием углеводорода и неорганических соединений свинца. Вещества, полученные Лесбром, ни в одном случае не подвергались кристаллизации, автором не приведены их точки плавления или иные константы. Наконец, как указано выше, повторить опыты Лесбра не удастся. Все это ставит под сомнение, имел ли в действительности Лесбр алифатические соединения этого класса (ароматического ряда он не касался).

Мы поставили себе задачу синтезировать соединения класса RPbX_3 (где X — остаток органической кислоты, R — ароматический радикал), близкие по строению к кристаллическому, термически стойкому, растворимому в органических растворителях тетраацетату свинца $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_4$. Нам казалось, что соединения типа $\text{ArPb}(\text{OOCR})_3$ про-

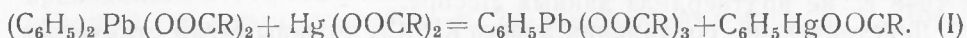
явят значительно большую устойчивость и способность к кристаллизации, чем соответствующие галоидные соединения, что и оправдалось.

После ряда попыток синтезировать соединения этого класса различными методами мы пришли к заключению, что приемлемым может оказаться метод, основанный на реакции деарилрования, однако с соблюдением некоторых условий.

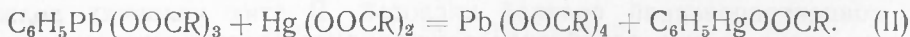
Действительно, во всех ранее описанных случаях деарилрование при помощи тех или иных реагентов, в том числе и солями металлов, полнозамещенных свинцовоорганических соединений Ag_4Pb или заканчивается на образовании солей класса Ag_2PbX_2 (где X — галоид) или в более жестких условиях отщепляются все четыре органических остатка (свинцовоорганическое соединение разрушается с выделением соли двухвалентного свинца) ⁽⁵⁾. Задержать процесс деарилрования на промежуточной стадии образования свинцовоорганических солей класса $AgPbX_3$ (где X — галоид), несмотря на опыты ряда авторов, до настоящей работы не удавалось. Например, деарилрование тетрафенилсвинца сулемой в спиртовом растворе практически заканчивалось на образовании нерастворимого двуххлористого дифенилсвинца ⁽⁶⁾.

В настоящей работе мы впервые применили для целей синтеза свинцовоорганических солей класса $AgPbX_3$ вместо галоидных солей соли органических кислот $Ag_2Pb(OOCR)_2$, что дало ряд преимуществ: 1) как уже указано выше, мы приходим к более устойчивым соединениям типа $AgPb(OOCR)_3$; 2) исходные свинцовоорганические соли и применявшиеся нами для деарилрования соли органических кислот ртути достаточно растворимы в органических кислотах, которые являются средой реакции; в этой среде свинцовоорганическая соль $AgPb(OOCR)_3$ наиболее устойчива; 3) реакция в этих условиях протекает уже при комнатной температуре.

Методика синтеза такова: если приготовить раствор соли двухвалентной ртути в органической кислоте (или проще, раствор окиси ртути в последней) и прибавить эквивалентное количество Ag_2PbX_2 (где X — остаток органической кислоты), то гладко, хотя и относительно медленно, происходит отщепление одного из органических радикалов, например:



Ртутноорганическое соединение легко отделить от $AgPb(OOCR)_3$ кристаллизацией или в виде нерастворимой хлористой фенилртути (полученной прибавлением на холоду точно эквивалентного количества спиртового раствора хлористого водорода). Полученное соединение типа $AgPb(OOCR)_3$ при дальнейшем действии соли ртути отщепляет еще один радикал по уравнению:



В качестве исходного соединения для синтеза по уравнению (I) можно взять и соединения Ag_4Pb и $Ag_3PbOOCR$, однако наиболее удобно исходить из доступных соединений $Ag_2Pb(OOCR)_2$.

По уравнению (I) мы синтезировали триацетат фенилсвинца, т. пл. 101—102°; выход 79% (найдено %: Pb 45,03; 45,17. $C_{12}H_{14}O_6Pb$ вычислено %: Pb 44,92), и триизобутират фенилсвинца, т. пл. 77—78°, выход 50% (найдено %: Pb 38,04; 37,85; C 39,24; 39,15; H 4,47; 4,89. $C_{18}H_{26}O_6Pb$ вычислено %: Pb 37,99; C 39,61; H 4,80), а из диацетата ди-*n*-толилсвинца и уксуснокислой ртути нами получен триацетат *n*-толилсвинца, т. пл. 86—88°, выход 67% (найдено %: Pb 43,19; 43,44. $C_{13}H_{16}O_6Pb$ вычислено %: Pb 43,59).

Таким образом, впервые синтезирован новый основной класс свинцовоорганических соединений, в котором свинец связан только с одной ароматической группой.

Соединения описываемого класса вступают в обычные для свинцовоорганических солей реакции. Так, например, при обработке спиртового раствора триизобутирата фенилсвинца разбавленной щелочью или водным аммиаком выпадает осадок также до сих пор неизвестной, фенилплумбоновой кислоты.

Кислотный остаток солей этого класса может быть изменен обычной для свинцовоорганических солей реакцией обмена. Так, действием бензойной кислоты на триизобутират фенилсвинца (в растворе гексана) получен трибензоат фенилсвинца, т. пл. 149,5—151°, выход 41,5% (найдено %: Pb 32,08; 32,09, $C_{27}H_{20}O_6Pb$ вычислено %: Pb 32,01), а триацетат *n*-толилсвинца получен соответственно из триацетата *n*-толилсвинца и метакриловой кислоты, выход 42% (найдено %: Pb 37,31; 38,08. $C_{19}H_{22}O_6Pb$ вычислено %: Pb 37,44).

Соли органических кислот дифенилсвинца, служившие нам в качестве исходных веществ, мы получали нагреванием тетрафенилсвинца с органическими кислотами по методике, описанной ранее Полисом (7) и Котонем (8), которую мы несколько уточнили. Таким путем нами получен диацетат дифенилсвинца, т. пл. 200—201,5° (9), дипропионат дифенилсвинца, т. пл. 183,5—184,5°; по Котону т. пл. 170—172°, выход 55% (найдено %: Pb 40,83; 41,12. $C_{18}H_{20}O_4Pb$ вычислено %: Pb 40,84).

Вновь получены диизобутират дифенилсвинца, т. пл. 204—205°, выход 72—84% (найдено %: Pb 38,66; 38,51. $C_{20}H_{24}O_4Pb$ вычислено %: Pb 38,70), а переацидированием из него — дистеарат дифенилсвинца, т. пл. 100—101°, выход 64% (найдено %: Pb 22,20; 22,56. $C_{48}H_{80}O_4Pb$ вычислено %: Pb 22,30); диметакрилат дифенилсвинца при 205—212° разлагается, выход 96% (найдено %: Pb 38,78; 39,23. $C_{20}H_{20}O_4Pb$ вычислено %: Pb 39,00); димонохлорацетат дифенилсвинца при 185—205° разлагается, выход 77,5%: (найдено %: Pb 37,62; 37,92; Cl 12,92%. $C_{16}H_{14}O_4Cl_2Pb$ вычислено %: Pb 37,79; Cl 12,91), а также дибензоат дифенилсвинца, выход 83% (найдено %: Pb 34,33; 35,30. $C_{26}H_{20}O_4Pb$ вычислено %: Pb 34,34); т. пл. 240° (по Котону (10), т. пл. 231—231°).

Для синтеза солей органических кислот ди-*n*-толилсвинца до настоящей работы не было достаточно удобного метода. В литературе имеются только краткие указания Полиса (11), что диформиат ди-*n*-толилсвинца и диацетат ди-*n*-толилсвинца образуются при нагревании тетра-*n*-толилсвинца с соответствующими органическими кислотами. Этот метод не может являться общим, так как синтез соединений Ag_4Pb , за исключением тетрафенилсвинца, довольно затруднителен. Мы нашли, что соли этого типа быстро и с хорошим выходом могут быть получены из легкодоступного три-*n*-толилсвинца (или любого Ag_3Pb)*. Три-*n*-толилсвинец вводят в кипящую азотную кислоту, выпавший осадок динитрата ди-*n*-толилсвинца отфильтровывают и растворяют в спирте. При подщелачивании спиртового раствора выпадает осадок окиси, которая, растворяясь в кислотах, дает любые соли ди-*n*-толилсвинца. Этим методом мы получили диацетат ди-*n*-толилсвинца, т. пл. 200—210°, по Полису (10) т. пл. 195°, выход 64% (найдено %: Pb 40,29; 40,67. $C_{18}H_{20}O_4Pb$ вычислено %: Pb 40,84) и диизобутират ди-*n*-толилсвинца, т. пл. 202—203°, выход 48,3% (найдено %: Pb 36,95; 36,90. $C_{22}H_{28}O_4Pb$ вычислено %: Pb 36,78).

Мы нашли, что соли органических кислот ртути могут применяться и для получения свинцовоорганических солей алифатического ряда, что имеет значение для синтеза сравнительно малодоступных солей

* Точнее, $Ag_3Pb - PbAg_3$.

жирных кислот диалкилсвинца. Так, от ацетата триэтилсвинца уксуснокислая ртуть отщепляет одну этильную группу с образованием диацетата диэтилсвинца, т. пл. 130° (найдено %: Pb 53,56. C₈H₁₆O₄Pb вычислено %: Pb 54,05). Интересно отметить, что на этом реакция заканчивается при любом избытке уксуснокислой ртути.

Диацетат диэтилсвинца мало устойчив. Действием монохлоруксусной кислоты на его спиртовой раствор нами был получен более устойчивый димонохлорацетат диэтилсвинца, т. пл. 176—177°, выход 41% (найдено %: Pb 46,16; Cl 15,84; 15,93. C₈H₁₄O₄Cl₂Pb вычислено %: Pb 45,82; Cl 15,68).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
13 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Кочешков, ЖРХО, **61**, 1385 (1929); *Ber.*, **62**, 996 (1929). ² M. Lesbre, *S. r.*, **200**, 559 (1935); **204**, 1822 (1937); **206**, 1481 (1938); **210**, 535 (1940). ³ G. Calingaert, H. Shapiro, F. Dykstra, L. Hess, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3902 (1948). ⁴ H. Gilman, L. Apperson, *J. Org. Chem.*, **4**, 162 (1939); I. Druce, *Chem. News*, **124**, 215 (1922). ⁵ К. А. Кочешков, Синтетические методы в области металлоорганических соединений элементов 4-й группы, изд. АН СССР, 1947, стр. 109. ⁶ А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, *ЖОХ*, **4**, 1102 (1934). ⁷ A. Polis, *Ber.*, **20**, 3331 (1887). ⁸ М. М. Котон, *ЖОХ*, **9**, 2283 (1939). ⁹ М. М. Надь, К. А. Кочешков, *ЖОХ*, **12**, 409 (1942). ¹⁰ М. М. Котон, *ЖОХ*, **11**, 371 (1341). ¹¹ A. Polis, *Ber.*, **21**, 3424 (1888).