

О. А. РЕУТОВ

**ДВОЙНЫЕ ДИАЗОНИЕВЫЕ СОЛИ ПЯТИХЛОРИСТОЙ СУРЬМЫ
И АРОМАТИЧЕСКИХ СУРЬМЯНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЯТИВАЛЕНТНОЙ СУРЬМЫ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 6 IX 1952)

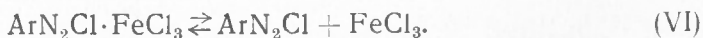
Двойные диазониевые соли треххлористой сурьмы, полученные 40 лет назад ⁽¹⁾, представляют собой хорошо изученный класс соединений. В частности, они служат исходными продуктами при синтезе различных сурьяноорганических соединений по методу двойных диазониевых солей А. Н. Несмеянова ⁽²⁾.

Вместе с тем до настоящего времени не были известны двойные соли хлоридов арилдиазониев и пятихлористой сурьмы, хотя в случае их получения могли бы открыться некоторые новые перспективы для синтеза ароматических сурьяноорганических соединений. Это объясняется тем обстоятельством, что двойные диазониевые соли пятихлористой сурьмы не могут быть синтезированы в водной среде вследствие легкости гидролиза $SbCl_5$; применению же органических безгидроксильных растворителей препятствует плохая растворимость в них хлоридов арилдиазониев.

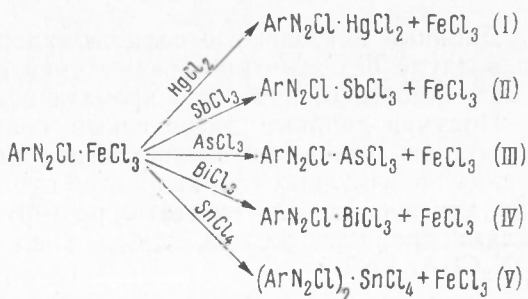
Нам удалось осуществить синтез двойных диазониевых солей пятихлористой сурьмы, исходя из легко получаемых по К. А. Кочешкову и А. Н. Несмеянову ⁽³⁾ двойных диазониевых солей хлорного железа $ArN_2Cl \cdot FeCl_3$, которые прекрасно растворимы в ацетоне.

Если к ацетоновому раствору $ArN_2Cl \cdot FeCl_3$ прилить раствор хлорида тяжелого металла в органическом растворителе (ацетон, хлороформ, бензол), а затем при перемешивании добавлять эфир, в осадок выпадает двойная диазониевая соль хлорида тяжелого металла.

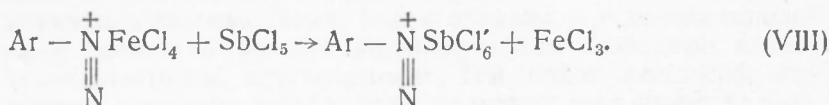
По всей вероятности, двойные диазониевые соли хлорного железа в органических растворителях отчасти диссоциированы:



При добавлении хлорида тяжелого металла идет образование более трудно растворимой двойной диазониевой соли



в результате чего равновесие (VI) непрерывно сдвигается вправо. При проведении аналогичной реакции обмена с пятихлористой сурьмой образуются двойные соли хлоридов арилдиазониев и пятихлористой сурьмы



В табл. 1 приводятся формулы, выходы и некоторые физические свойства двойных диазониевых солей пятихлористой сурьмы, полученных нами по реакции (VIII).

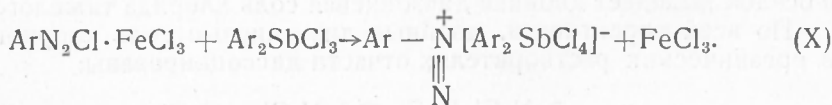
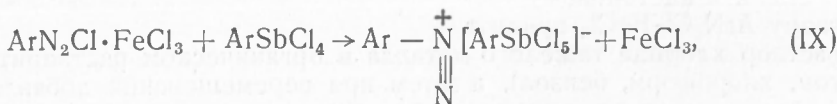
Таблица 1

Формула	Т. пл. (с разложением) в °	Растворимость					Цвет	Выход в %
		ацетон	спирт	эфир	бензол	вода		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$	66—67	5	4	1	2	1	Бел. с желтоват. оттенком	86
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$	107—107,5	5	4	1	2	1	Белый	85
$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$	139	5	4	1	2	1	Белый	85
$o\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$	149—150	5	4	1	2	1	Бел. с желтоват. оттенком	34
$m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$	141—142	5	4	1	2	1	Белый	77
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$	114—115	5	4	1	2	1	Бел. с желтоват. оттенком	75
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$	77—78	4	3	1	1	1	Желто-зеленый	79
$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$	92	4	3	1	1	1	Канареечный	65
$2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$	78—78,5	5	2	1	1	1	Белый	49
$p,n'\text{-Cl}_5\text{Sb} \cdot \text{ClN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$	125—126	4	3	1	1	2	Желтоватый	76

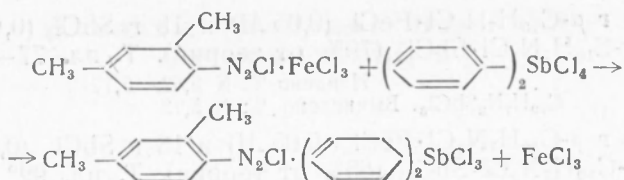
* Растворимость: 5 — вещество растворимо отлично, 4 — хорошо, 3 — умеренно, 2 — плохо, 1 — нерастворимо.

Двойные диазониевые соли пятихлористой сурьмы могут храниться на воздухе без заметного разложения от 1—2 недель до 1½—2 мес. в зависимости от характера ароматического радикала.

Получив двойные диазониевые соли пятихлористой сурьмы, мы попытались далее синтезировать двойные диазониевые соли ароматических производных пятихлористой сурьмы ArSbCl_4 и Ar_2SbCl_3 . Последние, как и следовало ожидать, реагируют с двойными диазониевыми солями хлорного железа, давая соединения типа $\text{ArN}_2\text{Cl} \cdot \text{ArSbCl}_4$ и $\text{ArN}_2\text{Cl} \cdot \text{Ar}_2\text{SbCl}_3$:



Очевидно, что при помощи реакций (IX) и (X) могут быть получены смешанные двойные диазониевые соли типа $\text{ArN}_2\text{Cl} \cdot \text{Ar}'\text{SbCl}_4$ и $\text{ArN}_2\text{Cl} \cdot \text{Ar}'_2\text{SbCl}_3$. Так, нами была изучена реакция, приводящая к одной из двойных солей последнего типа:



Для проведения реакций (IX) и (X) не требуется специально готовить арилгалогенидстибины; в качестве исходных веществ применяются арилстибиновые и диарилстибиновые кислоты, растворенные в спиртовых растворах хлористого водорода. Реакции идут с хорошими выходами.

Экспериментальная часть

Получение двойных солей хлоридов арилдиазониев и пятихлористой сурьмы.

1. 15,1 г двойной соли хлористого фенилдиазония и хлорного железа (0,05 M) растворены на холоду в минимальном количестве сухого ацетона, помещенного в стакан. К полученному раствору, при перемешивании и охлаждении снегом с солью, прилит раствор 18 г пятихлористой сурьмы (0,06 M) в 75 мл холодного сухого хлороформа. Образуется каша кристаллов. При продолжающемся перемешивании к реакционной смеси прилито 200 мл эфира. Осадок — белое кристаллическое вещество слегка желтоватого оттенка — отфильтрован, промыт эфиром и высушен на воздухе. Вес 19 г (86% от теории). Двойная соль хлористого фенилдиазония и пятихлористой сурьмы, как и все другие двойные соли этого типа, может быть получена в аналитически чистом состоянии пересаживанием ее на холоду эфиром из ацетонового раствора. Т. пл. 66—67° (разл.).

Найдено %: C 16,04; 15,91; H 1,56; 1,42; N 6,38; 6,56
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SbCl}_5$. Вычислено %: C 16,39; H 1,15; N 6,37

2. Из 15,7 г *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$ (0,05 M) и 18 г SbCl_5 (0,06 M) в условиях предыдущего опыта получено 19,3 г *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$. Выход 85% от теории. Т. пл. 107—107,5° (разл.).

Найдено %: C 18,68; 18,48; H 1,52; 1,57; N 6,67; 6,59
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{SbCl}_5$. Вычислено %: C 18,52; H 1,55; N 6,17

3. Из 16,9 г *o*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$ (0,05 M) и 18 г SbCl_5 (0,06 M) в обычных условиях получено 20,2 г *o*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$. Выход 85% от теории. Т. пл. 139° (разл.).

Найдено %: C 15,26; 15,39; H 1,17; 1,02; N 6,16
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SbCl}_7$. Вычислено %: C 15,29; H 0,85; N 5,91

4. Из 16 г *o*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$ (0,046 M) и 30 г SbCl_5 (0,1 M) в обычных условиях получено 8,8 г *o*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$. Выход 34% от теории. Т. пл. 149—150° (разл.).

Найдено %: N 8,98; 8,78
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{SbCl}_6$. Вычислено %: N 8,67

5. Из 17,4 г *m*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$ (0,05 M) и 18 г SbCl_5 (0,06 M) в обычных условиях получено 18,8 г *m*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$ (77% от теории). Т. пл. 141—142° (разл.).

Найдено %: N 8,90; 8,76
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{SbCl}_6$. Вычислено %: N 8,67

6. Из 17,4 г *n*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$ (0,05 M) и 18 г SbCl_5 (0,06 M) получено 18,2 г *n*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$ (75% от теории). Т. пл. 114—115° (разл.).

Найдено %: N 8,57; 8,63
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{SbCl}_6$. Вычислено %: N 8,67

7. Из 17,6 г α - $C_{10}H_7N_2Cl \cdot FeCl_3$ (0,05 M) и 18 г $SbCl_5$ (0,06 M) получено 19,5 г α - $C_{10}H_7N_2Cl \cdot SbCl_5$ (79% от теории). Т. пл. 77—78° (разл.).

Найдено %: N 5,82; 5,77
 $C_{10}H_7N_2SbCl_6$. Вычислено %: N 5,72

8. Из 17,6 г β - $C_{10}H_7N_2Cl \cdot FeCl_3$ (0,05 M) и 18 г $SbCl_5$ (0,06 M) получено 16,0 г β - $C_{10}H_7N_2Cl \cdot SbCl_5$ (65% от теории). Т. пл. 92° (разл.).

Найдено %: C 24,63; 24,56; H 1,58; 1,50; N 5,90; 5,84
 $C_{10}H_7N_2SbCl_6$. Вычислено %: C 24,54; H 1,44; N 5,72

9. Из 16,5 г 2,4-(CH_3)₂ $C_6H_3N_2Cl \cdot FeCl_3$ (0,05 M) и 18 г $SbCl_5$ (0,06 M) получено 11,3 г 2,4-(CH_3)₂ $C_6H_3N_2Cl \cdot SbCl_5$ (49% от теории). Т. пл. 78—78,5°.

Найдено %: N 6,34; 6,42
 $C_8H_9N_2SbCl_6$. Вычислено %: N 5,99

10. Из 15,1 г $n, n' - Cl_3Fe \cdot ClN_2C_6H_4 - C_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$ (0,025 M) и 18 г $SbCl_5$ (0,06 M) получено 16,7 г $n, n' - Cl_5Sb \cdot ClN_2C_6H_4 - C_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_5$ (76% от теории). Т. пл. 125—126° (разл.).

Найдено %: N 6,72; 6,60
 $C_{12}H_{18}N_4Sb_2Cl_{12}$. Вычислено %: N 6,38

Получение двойных солей хлоридов арилдиазониев и ароматических сурьмяноорганических соединений пятивалентной сурьмы.

1. Фенилстибиновую кислоту растворяют при нагревании в спиртовом хлористом водороде. После охлаждения полученный прозрачный раствор смешивают с небольшим избытком двойной соли хлористого фенилдиазония и хлорного железа, растворенной в минимальном количестве ацетона. При добавлении эфира к реакционной смеси выпадает белый кристаллический осадок двойной соли $C_6H_5N_2Cl \cdot C_6H_5SbCl_4$. Вещество прекрасно растворимо в ацетоне, плохо в спирте, нерастворимо в эфире. Разлагается цинковой пылью с выделением азота. Вещество промыто небольшим количеством холодного спирта и пересажено эфиром из ацетона. Т. пл. 89° (разл.).

Найдено %: N 5,76; 5,90
 $C_{12}H_{10}N_2SbCl_5$. Вычислено %: N 5,88

2. В аналогичных условиях из дифенилстибиновой кислоты и двойной соли хлористого фенилдиазония с хлорным железом получена двойная соль $C_6H_5N_2Cl \cdot (C_6H_5)_2SbCl_3$. Вещество представляет собой белый кристаллический порошок, прекрасно растворимый в ацетоне, слегка растворимый в спирте и плохо растворимый в эфире. Разлагается цинковой пылью с выделением азота. После пересаживания эфиром из ацетона вещество при нагревании в запаянном капилляре плавится с разложением при 132—136°.

Найдено %: N 5,22; 5,47
 $C_{18}H_{15}N_2SbCl_4$. Вычислено %: N 5,36

3. В аналогичных условиях из $(C_6H_5)_2SbOOH$ и 2,4-(CH_3)₂ $C_6H_3N_2Cl \cdot FeCl_3$ получена смешанная двойная соль 2,4-(CH_3)₂ $C_6H_3N_2Cl \cdot (C_6H_5)_2SbCl_3$, представляющая собой белое кристаллическое вещество, прекрасно растворимое в ацетоне, плохо в спирте, нерастворимое в эфире. Может быть пересажено эфиром из ацетона. Т. пл. 137—140° (разл.).

Найдено %: C 43,78; 43,62; H 3,65; 3,50; N 5,28
 $C_{20}H_{19}N_2SbCl_4$. Вычислено %: C 43,58; H 3,48; N 5,08.

Поступило
30 VIII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Мау, J. Chem. Soc., 101. 1037 (1912). ² А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, 416 (1944). ³ К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов, ЖОХ, 1, 144 (1936).