

З. М. МАНУЛКИН, А. Н. ТАТАРЕНКО и Ф. Ю. ЮСУПОВ

**СИНТЕЗ НОВЫХ СУРЬМЯНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ТИПА  $Ar_2SbR$ , ГДЕ R — ЖИРНЫЙ, ЖИРНО-АРОМАТИЧЕСКИЙ  
И АЛИЦИКЛИЧЕСКИЙ РАДИКАЛ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 8 XII 1952)

Среди сурьяноорганических соединений до сих пор крайне ограничен синтез смешанных жирно-ароматических соединений. В литературе описано лишь несколько представителей последних: дифенилметилстибин, дифенилэтилстибин и дитолилэтилстибин (*o*-, *m*- и *p*-изомеры) (1). О синтезе ароматическо-жирно-ароматических, ароматическо-алициклических и смешанных гетероциклических соединений типа  $Ar_2SbR$ , так же как о синтезе соединений типа  $ArSbR_2$ , в литературе какие-либо данные отсутствуют. Характерно незначительное число сурьяноорганических соединений в алициклическом ряду — не описан даже синтез трициклогексилстибина.

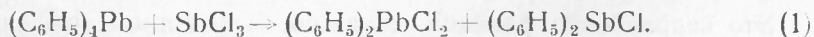
Мы решили, по возможности, пополнить этот пробел. Нам кажется, что синтез этих веществ ( $Ar_2SbR$  и  $ArSbR_2$ ), особенно соединений с заместителями в ядре, представляет не только теоретический, но и практический интерес.

В данной работе мы поставили задачу получить несколько новых сурьяноорганических соединений типа  $Ar_2SbR$ , где  $Ar$  — фенил, а  $R$  — *n*-бутил, изобутил, изоамил, бензил и циклогексил. Кроме того, мы наметили получить трициклогексилстибин. Одновременно в нашу задачу входила разработка методики синтеза и установление физических констант.

Исходным продуктом мы избрали дифенилхлорстибин. Синтез его до сих пор не усовершенствован. Приведенные в литературе способы дают либо низкие выходы, либо трудно кристаллизующийся продукт.

Рядом авторов описан синтез дифенилхлорстибина из трифенилстибина и треххлористой сурьмы в жестких условиях реакцией, обратной диспропорционированию. Однако при этом дифенилхлорстибин трудно выделяется, и его выходы незначительны (2,3). Такие же результаты наблюдались при получении дифенилхлорстибина из треххлористой сурьмы действием либо реактивом Гриньяра (4) либо дифенилртутью (5). Наши опыты в этом направлении дали такие же результаты.

Затем мы начали получать дифенилхлорстибин из тетрафенилсвинца и треххлористой сурьмы (5):



Авторы этого метода получали дифенилхлорстибин в форме масла. Мы выделяли хороший кристаллический продукт с т. пл. 68° лишь после перегонки в вакууме с последующей перекристаллизацией;

такие же кристаллы образуются после нескольких дней стояния маслообразного продукта с последующей двухкратной перекристаллизацией из абсолютного спирта. Однако во всех случаях выходы оказались низкими.

Лучшим синтезом дифенилхлорстибина оказался предложенный К. А. Кочешковым и А. П. Сколдиновым ((<sup>1</sup>), стр. 31) способ получения его из тетрафенилолова и треххлористой сурьмы:

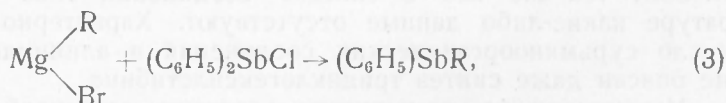


Авторы рекомендуют очистку дифенилхлорстибина через стадию гидроокиси и ацетата ((<sup>1</sup>), стр. 95). Этим способом мы и пользовались в своей работе. Однако в дальнейшем этот длинный путь очистки мы сократили и выделяли чистый продукт следующим путем.

Тетрафенилолово и треххлористая сурьма нагревались в условиях, описанных Талалаевой ((<sup>1</sup>), стр. 31). Реакционная масса обрабатывалась метиловым спиртом и отфильтровывалась от размельченного осадка двуххлористого дифенилолова. На следующий день из спиртового раствора выкристаллизовывались крупные кристаллы, плавящиеся при 67—68°. Смешанная проба с заведомым дифенилхлорстибином депрессии не дала.

Синтез новых сурьмяноорганических соединений мы проводили реакцией Гриньяра в атмосфере инертного газа.

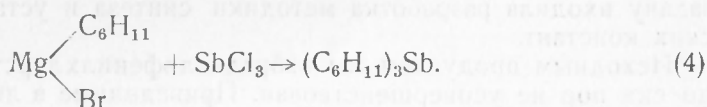
При действии дифенилхлорстибина на реактив Гриньяра мы получали хорошие выходы (в среднем 75%) сурьмяноорганических соединений со смешанными радикалами. Реакции протекали по следующей схеме:



где R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, CH<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.

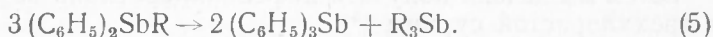
Эти новые вещества доказаны анализом на сурьму; для них были установлены физические константы, из которых парахор послужил также подтверждением их идентичности (см. табл. 1).

Кроме того, нами получен трициклогексилстибин реакцией Гриньяра из треххлористой сурьмы и магнийбромциклогексила в среде инертного газа; схема реакции:



Трициклогексилстибин подтвержден анализом на сурьму (см. табл. 1).

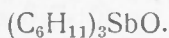
Синтезированные соединения типа Ar<sub>2</sub>SbR (3) представляют собой бесцветные маслообразные жидкости, перегоняющиеся в вакууме. При стоянии образуется твердая кристаллическая масса; при этом происходит перегруппировка молекул — перераспределение радикалов, причем в закрытом сосуде в атмосфере инертного газа оно протекает медленно (несколько недель), а на воздухе быстрее (несколько дней). Данный процесс, очевидно, можно представить в виде следующей схемы:



Это направление реакции доказано выделением трифенилстибина. Смешанная проба с заведомым трифенилстибином депрессии температуры плавления не дала.

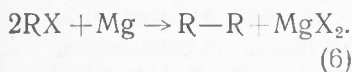
Что касается трициклогексилстибина, то он представляет собой также высококипящую маслообразную жидкость, не изменяющуюся

в течение нескольких дней в запаянной ампуле, наполненной инертным газом. На воздухе трициклогексилстибин моментально окисляется с сильным разогреванием и покрывается пленкой. При соприкосновении с нагретым шпателем, а также при нанесении на вату сильно дымит. Трициклогексилстибин постепенно на воздухе превращается в твердую массу; это, по видимому, смесь оксидов  $(C_6H_{11})_3SbO$  и  $(C_6H_{11})_3SbO \cdot Sb_2O_3$ . Наблюдаемый здесь процесс окисления аналогичен уже известному процессу окисления соединений жирного ряда типа  $R_3Sb$  (6). При тщательной обработке твердой массы эфиром из нее выделено кристаллическое вещество, состав которого, очевидно,



Продукты окисления трициклогексилстибина также подтверждены анализами на сурьму (см. табл. 1). Более глубокое изучение трициклогексилстибина и продуктов его окисления будет продолжено в дальнейшем.

При всех проводимых нами реакциях (3,4) имело место образование побочного продукта — углерода, согласно следующей реакции конденсации:



Методика синтеза  $Ar_2SbR$ . К реактиву Гриньяра (2 мол.), растворенному в абсолютном сухом эфире, добавлялся небольшими порциями при механическом перемешивании в постоянном

Таблица 1

Физические константы и анализы вновь синтезированных сурьмяноорганических соединений

| Формулы веществ                  | Т. кип. в °           | $d_4^{25}$        | $n_D^{25}$        | Поверхн. натяжение $\sigma$ в $erg/cm^2$ | Парахор P |       | MRD   |             | AR <sub>D</sub> для Sb |       | Анализ на Sb в % |              |
|----------------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|--|-----------|-------|-------|-------------|------------------------|-------|------------------|--------------|
|                                  |                       |                   |                   |  | найд.     | выч.  | найд. | выч. без Sb | найд.                  | выч.  | найд.            | выч.         |
| $(C_6H_{11})_2Sb-H-C_4H_9$       | 188—192<br>(6—7 мм)   | $d_4^{29} 1,3810$ | $n_D^{29} 1,6180$ | $\sigma_{29} 44,7$                       | найд.     | 623,3 | найд. | 84,8        | найд.                  | 14,8  | найд.            | 36,22; 36,91 |
| $(C_6H_5)_2Sb-и30-C_4H_9$        | 180—185<br>(8—9 мм)   | $d_4^{27} 1,3690$ | $n_D^{27} 1,6278$ | $\sigma_{27} 41,48$                      | найд.     | 617,2 | найд. | 86,3        | найд.                  | 16,3  | найд.            | 36,38; 36,60 |
| $(C_6H_5)_2Sb-и30-C_6H_{11}$     | 195—200<br>(8—9 мм)   | $d_4^{29} 1,3770$ | $n_D^{29} 1,6319$ | $\sigma_{29} 46,7$                       | найд.     | 658,6 | найд. | 89,84       | найд.                  | 15,24 | найд.            | 34,80; 35,00 |
| $(C_6H_5)_2Sb-CH_2-C_6H_5$       | 224—225<br>(15—17 мм) | $d_4^{31} 1,3440$ | $n_D^{31} 1,6510$ | $\sigma_{31} 40,8$                       | найд.     | 684,5 | найд. | 99,80       | найд.                  | 19,56 | найд.            | 32,79; 32,60 |
| $(C_6H_5)_2Sb-C_6H_{11}$         | 213—216<br>(7—8 мм)   | $d_4^{29} 1,3720$ | $n_D^{29} 1,6351$ | $\sigma_{29} 43,25$                      | найд.     | 671,4 | найд. | 91,7        | найд.                  | 14,7  | найд.            | 33,42; 33,54 |
| $(C_6H_{11})_3Sb$                | 206—209<br>(11—12 мм) | —                 | —                 | —  | найд.     | —     | найд. | —           | найд.                  | —     | найд.            | 33,05; 32,49 |
| $(C_6H_{11})_3SbO$               | Тверд. вещество       | —                 | —                 | —  | найд.     | —     | найд. | —           | найд.                  | —     | найд.            | 31,09; 31,96 |
| $(C_6H_{11})_3SbO \cdot Sb_2O_3$ | Тверд. масса          | —                 | —                 | —  | найд.     | —     | найд. | —           | найд.                  | —     | найд.            | 52,92        |

токе сухого водорода чистый кристаллический дифенилхлорстибин (1 мол.). При этом наблюдалось заметное разогревание (эфир закипал). Для завершения реакции смесь нагревалась 1,5 часа на кипящей водяной бане, а затем охлаждалась. Все дальнейшие операции (вплоть до выделения и сохранения продукта) велись в атмосфере углекислого газа. Реакционная масса разлагалась водой, а затем пересасывалась в делительную воронку. После тщательного расслоения водный слой удалялся, эфирный высушивался в течение часа над хлористым кальцием. Эфир отогнан. Остаток подвергнут разгонке в вакууме. Первая фракция представляла соответствующий углеводород (6). Вторая фракция перегонялась в виде маслообразной жидкости: это сурьмяноорганическое соединение типа  $Ar_2SbR$  (3). Для последнего был быстро проведен анализ на сурьму иодометрическим методом (7) и также были быстро установлены физические константы (удельный вес, показатель преломления и поверхностное натяжение).

Методика синтеза трициклогексилстибина. К реактиву Гриньяра (6 мол.) прибавлялась небольшими порциями треххлористая сурьма (1 мол.), при этом наблюдалось энергичное разогревание реакционной смеси. Затем масса была оставлена в течение часа при  $18-20^\circ$  в постоянном токе сухого водорода. Дальнейшие операции аналогичны изложенному для типа  $Ar_2SbR$ . После удаления эфира остаток подвергался разгонке в вакууме, причем I фракция представляла собой углеводород — бициклогексил, а II фракция, перегнанная при частичном разложении с выделением металлической сурьмы, дала положительную качественную реакцию на сурьму и отрицательную — на галоид.

Свежеперегнаный продукт II фракции (трициклогексилстибин) подвергался анализу на сурьму иодометрическим методом (7) в атмосфере инертного газа; при этом навески для анализа набирались в ампулы, заполненные инертным газом.

Ташкентский фармацевтический институт

Поступило  
4 XI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> К. А. Кочешков, А. П. Сколдинов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, изд. АН СССР, в. 8, 22, 1947. <sup>2</sup> G. T. Morgan, F. M. G. Mienthweit, J. Chem. Soc., 99, 2286 (1914). <sup>3</sup> A. Michaelis, A. Günther, Ber., 44, 2318 (1911). <sup>4</sup> P. Carre, Bull. Soc. Chim. de France, (4) 13, 102 (1913). <sup>5</sup> A. E. Godard, I. N. Ashley, R. B. Evans, J. Chem. Soc., 121, 978 (1922). <sup>6</sup> W. J. C. Dyke, W. J. Jones, J. Chem. Soc., 1930, 1921. <sup>7</sup> A. D. MacCallum, J. Soc. Chem. Ind., 42, 468 T (1923).