

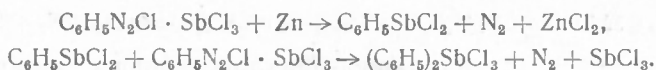
О. А. РЕУТОВ и О. А. ПТИЦЫНА

АРИЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОЙ СУРЬМЫ С ПОМОЩЬЮ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 11 II 1953)

В литературе имеются указания на возможность арилирования ароматических сурьмяноорганических соединений трехвалентной сурьмы с помощью диазосоединений, однако крайне немногочисленные данные по этому вопросу носят ориентировочный, отрывочный или весьма схематический характер. Так, Шмидт ⁽¹⁾ получал диарилстибиновые кислоты при взаимодействии арилстибиноксидов с хлористым арилдиазонием в щелочной среде, однако эту реакцию удалось осуществить лишь в немногих случаях; выходы получающихся при этом диарилстибиновых кислот очень низки. А. Б. Брукер ⁽²⁾ проводил двухстадийное арилирование $C_6H_5SbCl_2$ и $n\text{-}CH_3C_6H_4SbCl_2$, получая вначале комплексы $C_6H_5SbCl_2 \cdot C_6H_5N_2Cl$ и $n\text{-}CH_3C_6H_4SbCl_2 \cdot n\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl$, и разлагая их затем горячей 5*N* HCl. Гибсон и Кингам ⁽³⁾ указывают на возможность получения треххлористой диарилсурьмы и двуххлористой триарилсурьмы при арилировании соответственно арилдихлорстибинов и диарилхлорстибинов двойной солью хлористого арилдиазония и хлористого цинка. При этом, однако, не приводятся ни условия эксперимента, ни выходы образующихся сурьмяноорганических соединений.

Ранее нами было показано ⁽⁴⁾, что, применяя избыток соли Мэя, удается направить реакцию получения сурьмяноорганических соединений по А. Н. Несмеянову и К. А. Кочешкову в сторону образования одного единственного вещества — треххлористой дифенилсурьмы. Образование этого вещества, как мы считаем, происходит по схеме:

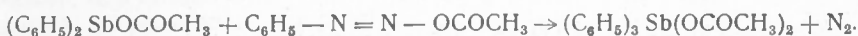


С целью проверки этого предположения нами была изучена реакция заведомого фенилдихлорстибина с солью Мэя на холоду в ацетоне. Оказалось, что при этом действительно имеет место арилирование с образованием треххлористой дифенилсурьмы*.

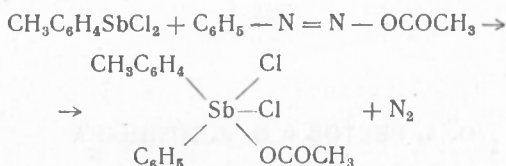
В развитие этой реакции нами были подробно исследованы возможности арилирования соединений типа $ArSbX_2$ и Ar_2SbX с помощью диазосоединений и различных двойных диазониевых солей. При этом были найдены условия, позволяющие легко проводить реакции арилирования с высокими выходами.

* Побочно образуется двойная диазониевая соль, которая, судя по результатам анализа, представляет собой смесь двух веществ: $C_6H_5SbCl_2 \cdot C_6H_5N_2Cl$ и $(C_6H_5)_2SbCl \cdot C_6H_5N_2Cl$. Эта двойная соль, в соответствии с данными Брукера ⁽²⁾, при кипячении с 5*N* HCl также дает $(C_6H_5)_2SbCl_3$.

При взаимодействии дифенилстибинацетата с фенолдиазоацетатом на холоду в ацетоне образуется уксуснокислая трифенилсурьма с 26% выходом:

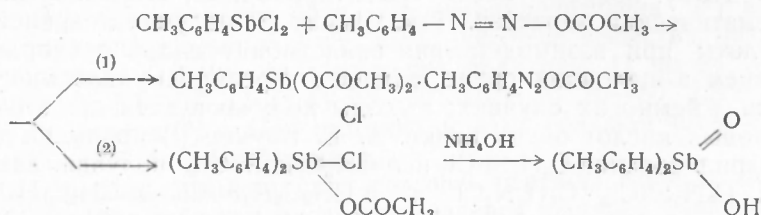


Реакция *n*-толилдихлорстибина с фенолдиазоацетатом протекает по следующей схеме:

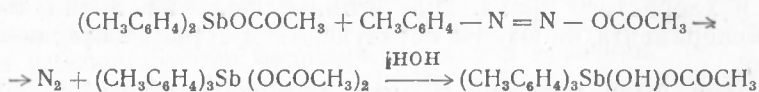


Дихлор-ацетат-фенил-*n*-толилсурьма выделялась в виде фенил-*n*-толилстибиновой кислоты (т. пл. 155—160°)*; последняя, нагреванием с 5*N* HCl, переведена в треххлористую фенил-*n*-толилсурьму (т. пл. 150—151,5°). Судя по выходу стибиновой кислоты, реакция идет с 92% выходом от теории.

Реакция *n*-толилдихлорстибина с *n*-толилдиазоацетатом в ацетоне протекает в двух направлениях: с образованием двойной диазониевой соли (выход 60%) и продукта арирования (выход 20%).



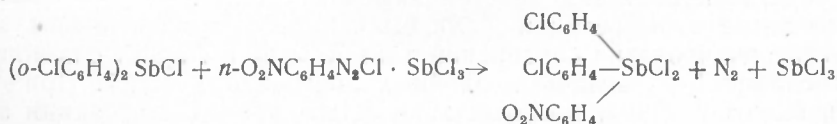
Взаимодействие ди-*n*-толилстибинацетата с *n*-толилдиазоацетатом приводит к образованию уксуснокислой три-*n*-толилсурьмы (выход 59%), выделенной в виде уксуснокислой окси-три-*n*-толилсурьмы.



Реакция ди-*o*-хлорфенилхлорстибина с двойной солью хлористого *o*-хлорфенилдиазония и треххлористой сурьмы, легко протекающая в ацетоне на холоду, приводит к образованию двуххлористой три-*o*-хлорфенилсурьмы с 73% выходом:



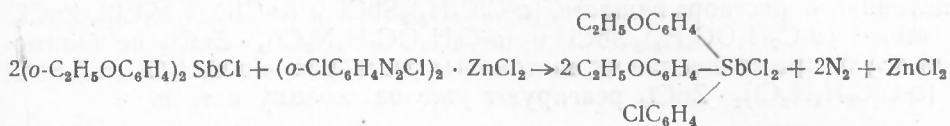
При взаимодействии ди-*o*-хлорфенилхлорстибина с двойной солью хлористого *n*-нитрофенилдиазония и треххлористой сурьмы в ацетоне, протекающем энергично, с саморазогреванием, образуется двуххлористая *n*-нитрофенил-ди-*o*-хлорфенилсурьма (т. пл. 202°) с 45% выходом.



Реакция ди-*o*-фенетилхлорстибина с двойной солью хлористого *o*-хлорфенилдиазония и хлористого цинка приводит к образованию

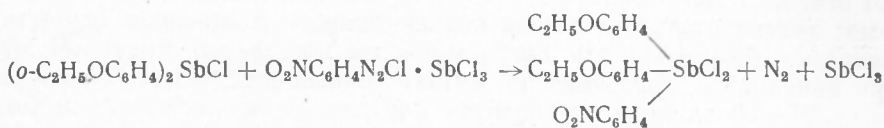
* Здесь, как и в дальнейшем, температуры плавления приводятся только для веществ, полученных впервые.

двуххлористой *o*-хлорфенил-ди-*o*-фенетилсурьмы (т. пл. 189—190°) с 74% выходом:

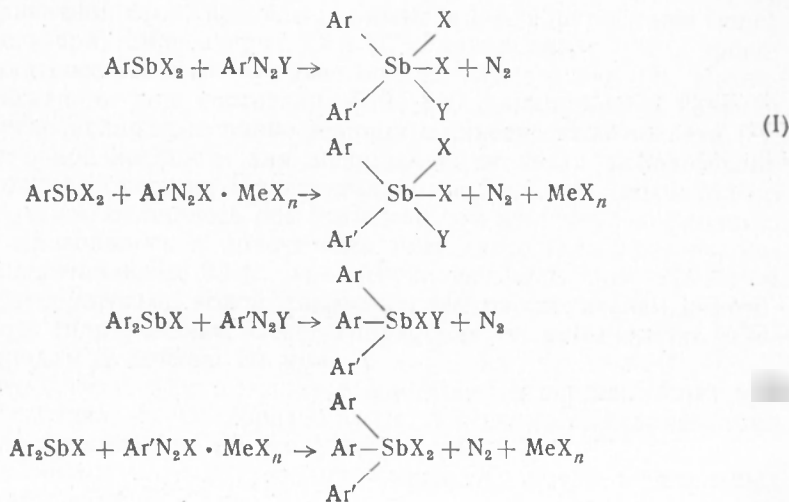


Реакция проходит до конца в том случае, если после окончания выделения газа на холоду реакционную смесь нагревают около полчасика при 56°. При проведении реакции без последующего нагревания большая часть исходной двойной соли возвращается в неизменном состоянии и выход двуххлористой триарилсурьмы составляет всего 18%.

При взаимодействии ди-*o*-фенетилхлорстибина с двойной солью хлористого *n*-нитрофенилдиазония и треххлористой сурьмы образуется двуххлористая *n*-нитрофенил-ди-*o*-фенетилсурьма (т. пл. 230°) с 82% выходом. Реакция начинается на холоду и протекает энергично, с саморазогреванием.



Изученные нами реакции арилирования могут быть суммированы следующими общими схемами*:



Применение в качестве арилирующих средств различных веществ (арилдиазоацетаты, двойные диазониевые соли треххлористой сурьмы, двойные диазониевые соли хлористого цинка) вызвано тем обстоятельством, что каждое из этих веществ легко реагирует только с ограниченным кругом сурьяноорганических соединений**. Легкость (или даже возможность протекания) реакции арилирования зависит как от характера органических радикалов сурьяноорганических соединений, так и от характера веществ, применяемых для арилирования. Так, напри-

* Здесь X и Y означают Cl или CH₃COO, а Me — Sb или Zn.

** Наиболее реакционноспособными являются арилдиазоацетаты, однако далеко не все из них легкодоступны.

мер, реакция $C_6H_5SbCl_2$ с $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$ идет на холоду, а реакция $n\text{-}CH_3C_6H_4SbCl_2$ с $n\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$ не идет даже при кипячении ацетонового раствора веществ, $(o\text{-}ClC_6H_4)_2SbCl$ и $(o\text{-}ClC_6H_4N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$, а также $(o\text{-}C_2H_5OC_6H_4)_2SbCl$ и $(o\text{-}C_2H_5OC_6H_4N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$ не взаимодействуют при кипячении их ацетоновых растворов, а $(o\text{-}C_2H_5OC_6H_4)_2SbCl$ и $(o\text{-}ClC_6H_4N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$ реагируют уже на холоду и т. п.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Schmidt, Lieb. Ann., 421, 235 (1920). ² А. Б. Брукер, ЖОХ, 6, 1823 (1936). ³ Ch. Gibson, R. Kingam, Брит. патент 569037, 1945; Chem. Abstr., 2171 (1948). ⁴ О. А. Реутов, О. А. Птицына, ДАН, 79, 819 (1951).