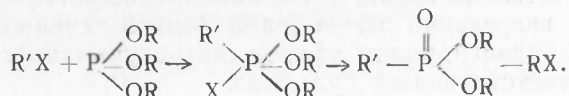


Член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ и О. Д. САМОЙЛОВА

ДЕЙСТВИЕ ГАЛОИДНЫХ АЛКИЛОВ НА ЭФИРЫ СУРЬМЯНИСТОЙ И ТИОСУРЬМЯНИСТОЙ КИСЛОТ

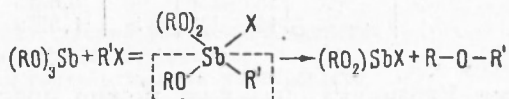
А. Е. Арбузовым (1) было показано, что полные эфиры фосфористой кислоты при действии галоидных алкилов перегруппировываются в эфиры алкилфосфиновых кислот.

По объяснению А. Е. Арбузова, перегруппировка сопровождается присоединением галоидного алкила к фосфору с последующим отщеплением галоидного алкила:



Г. Х. Камаю (2) не удалось осуществить аналогичную перегруппировку у эфиров мышьяковистой кислоты. Им были выделены кристаллические продукты присоединения галоидного алкила к эфирам мышьяковистой кислоты. Опытов действия галоидных алкилов на эфиры сурьмянистой кислоты не описано.

Изучая эфиры сурьмянистой кислоты (3), мы произвели опыты действия галоидных алкилов на сурьмянистые эфиры и получили несколько неожиданные результаты. Реакция взаимодействия приводит к выделению простого эфира и образованию диалкоксигалоидстибинов. Реакцию можно представить следующей схемой:



Реакция происходит не гладко и сопровождается выделением трехоксида сурьмы и галоида (иода).

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Константы полученных диалкоксигалоидстибинов представлены в табл. 2.

М. И. Кабачник, А. Ф. Дивинский и В. В. Сидоренко (4) показали, что действие галоидных алкилов на эфиры тритиофосфористой кислоты протекает иначе, нежели в случае фосфористых эфиров, и приводит к получению галоидангидридов эфиров дитиофосфористых кислот и отщеплению тиоэфиров.

Течение реакции Кабачник с сотр. объясняют образованием в качестве промежуточного продукта сульфониевого соединения:

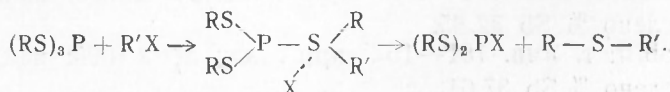


Таблица 1

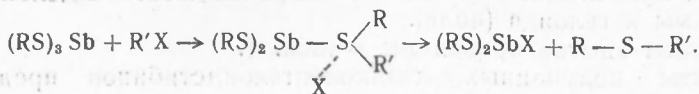
Реагенты	Продолжит. нагрев. в час.	Т-ра нагрев. в °	Диалкоксигалоид- стибин (RO) ₂ SbX	Выход в %	R — O — R'	Т. кип. R—O—R' в °	
						наши данные	литер. данные
Sb(OC ₂ H ₅) ₃ + CH ₃ J	3	130	(C ₂ H ₅ O) ₂ SbJ	61,5	—	—	—
Sb(OC ₂ H ₅) ₃ + C ₂ H ₅ J	2,5	170	(C ₂ H ₅ O) ₂ SbJ	55,6	C ₂ H ₅ O—C ₂ H ₅	34—35	34,6
Sb(OC ₂ H ₅) ₃ + C ₂ H ₅ Br	4	190	(C ₂ H ₅ O) ₂ SbBr	48,0	C ₂ H ₅ O—C ₂ H ₅	34—35	34,6
Sb(OC ₂ H ₅) ₃ + C ₃ H ₇ Br	6	200	(C ₂ H ₅ O) ₂ SbBr	29,0	C ₃ H ₇ O—C ₂ H ₅	62—63	63,6
Sb(OC ₄ H ₉) ₃ + CH ₃ J	3,5	180	(C ₄ H ₉ O) ₂ SbJ	54,0	C ₄ H ₉ O—C—CH ₃	70—71	70,3
Sb(OC ₄ H ₉) ₃ + C ₂ H ₅ Br	12	200	(C ₄ H ₉ O) ₂ SbBr	49,9	C ₄ H ₉ O—C ₂ H ₅	92—93	91,4
Sb(OC ₅ H ₁₁) ₃ изо + CH ₃ J	6	190	(C ₅ H ₁₁ O) ₂ изо SbJ	43,2	C ₅ H ₁₁ изо—O— —CH ₃	90—91	91,0
Sb(OC ₅ H ₁₁) ₃ изо + C ₂ H ₅ Br	9	200	(C ₅ H ₁₁ O) ₂ изо SbBr	42,0	C ₅ H ₁₁ изо—O— —C ₂ H ₅	111—112	112
Sb(OC ₂ H ₅) ₃ + C ₆ H ₁₃ Cl	8	215	Реакция не прошла				

Представляло интерес изучить взаимодействие галоидных алкилов с эфирами тиосурьмянистой кислоты. Наши опыты показали, что взаимодействие галоидных алкилов с эфирами тритиосурьмянистой кислоты происходит значительно легче, чем с кислородными эфирами. Реакции протекают при нагревании на водяной бане в течение 1,5—2 час. и приводят к галоидангидридам эфиров дитиосурьмянистой кислоты и выделению соответствующего сульфида.

Таблица 2

(RO) ₂ SbX	Т. пл. в °	Т. кип. в °	Давление в мм	d ₄ ²⁰	Sb	
					выч.	найд.
(C ₂ H ₅ O) ₂ SbJ	72—76	—	—	—	35,95	36,33
(C ₂ H ₅ O) ₂ SbBr	66—67	113—115	5	—	41,73	42,09
(н-C ₄ H ₉ O) ₂ SbJ	—	161—163	8	1,6481	30,85	30,75
(изо-C ₄ H ₉ O) ₂ SbBr	—	149—150	6	1,5931	35,01	35,54
(изо-C ₅ H ₁₁ O) ₂ SbJ	—	155—156	4	1,6315	28,79	28,91
(изо-C ₅ H ₁₁ O) ₂ SbBr	—	146—148	5	1,5559	32,37	31,88

Согласно схеме Кабачника, реакцию можно представить следующим образом:



Аналогичную схему можно представить и для кислородных эфиров. В настоящее время нет данных для того, чтобы решить, идут ли изученные реакции через сульфониевые (соответственно, оксониевые) соединения или производные пятивалентной сурьмы.

Условия проведенных реакций суммированы в табл. 3.

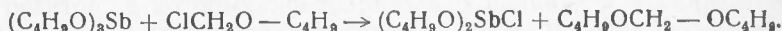
Константы полученных соединений следующие:

(C₂H₅)₂SbJ: т. кип. 161—162° при 7 мм; d₄²⁰ 2,2030; найдено % Sb 32,51; вычислено % Sb 32,85.

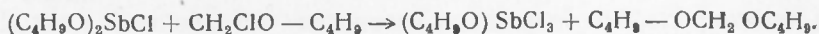
(C₂H₅)₂SbBr: т. кип. 151—152° при 8 мм; d₄²⁰ 2,1090; найдено % Sb 38,22; вычислено % Sb 37,61.

Реагенты	Продолжит. нагрев. в ча- сах	Т-та нагрев. в°	(RS) ₂ SbX	Выход в %	R — S — R'	Т. кип. в°
(C ₂ H ₅ S) ₃ Sb + CH ₃ J . . .	2,5	85	(C ₂ H ₅ S) ₂ SbJ	26,4	C ₂ H ₅ —S—CH ₃	66—68
(C ₂ H ₅ S) ₃ Sb + C ₂ H ₅ J . . .	1,5	75	(C ₂ H ₅ S) ₂ SbJ	46	C ₂ H ₅ —S—C ₂ H ₅	92—93
(C ₂ H ₅ S) ₃ Sb + C ₂ H ₅ Br . . .	3	75	(C ₂ H ₅ S) ₂ SbBr	46,8	C ₂ H ₅ —S—C ₂ H ₅	92—93

Отщепление простого эфира при действии галоидных алкилов на сурьмянистые эфиры не ограничивается простейшими галоидными алкилами. Нами было показано, что при действии хлорметилбутилового эфира на трибутиловый эфир сурьмянистой кислоты легко отщепляется дибутиловый ацеталь формальдегида и получается дибутоксихлорстибин, полученный ранее действием хлористого ацетила на бутиловый эфир сурьмянистой кислоты (3):



При дальнейшем воздействии хлорметилбутилового эфира на дибутоксихлорстибин легко отщепляется дибутиловый ацеталь формальдегида и образуется дибутоксидхлорстибин (3):



Выходы (C₄H₉O)₂SbCl 86% теории; (C₄H₉O)SbCl₂ 82% теории. Дибутиловый ацеталь формальдегида имел: т. кип. 66—67° при 12 мм; n_D^{20} 1,4075; d_4^{20} 0,8362.

Опыты производились нагреванием равномолекулярных количеств сурьмянистого эфира и галоидного алкила в запаянных трубках. В случае этилового эфира сурьмянистой кислоты и иодистого метила, иодистого этила, бромистого этила, *n*-бромистого пропила содержимое трубки состояло из жидкой части и кристаллического осадка. Последний отфильтровывался, а жидкая часть перегонялась. Выделялись фракции простого эфира, не вошедшего в реакцию сурьмянистого эфира и диалкоксихалоидстибина.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
12 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, СПб, 1905. ² Г. Х. Камай, ЖОХ, 17, 553 (1947). ³ Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 551 (1951); Б. А. Арбузов, О. Д. Самойлова, там же, 719 (1951). ⁴ М. И. Кабачник, А. Ф. Дивинский, В. В. Сидоренко, ДАН, 60, 999 (1948).