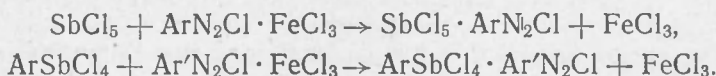


О. А. РЕУТОВ, А. Г. МАРКОВСКАЯ и А. Н. ЛОВЦОВА

ДВОЙНЫЕ ДИАЗОНИЕВЫЕ СОЛИ ТРЕХХЛОРИСТОЙ ДИАРИЛСУРЬМЫ

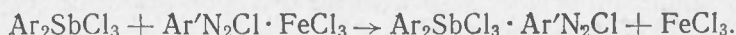
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 24 VI 1954)

Ранее нами показано, что в результате обменной реакции пятихлористой сурьмы и четыреххлористой арилсурьмы с двойными диазониевыми солями хлорного железа могут быть получены двойные диазониевые соли пятихлористой сурьмы ⁽¹⁾ и двойные диазониевые соли четыреххлористой арилсурьмы ⁽²⁾, соответственно:



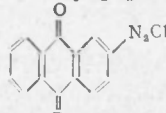
Как оказалось, в реакцию обмена с двойными диазониевыми солями хлорного железа способна вступать треххлористая диарилсурьма, в результате чего образуются двойные диазониевые соли типа $\text{Ar}_2\text{SbCl}_3 \cdot \text{Ar}'\text{N}_2\text{Cl}$.

Соли этого типа образуются при растворении диарилстибиновых кислот в спиртовом HCl и взаимодействии полученного раствора треххлористой диарилсурьмы с ацетоновым раствором двойных диазониевых солей хлорного железа по уравнению:



В табл. 1 приведены результаты синтеза различных двойных диазониевых солей типа $\text{Ar}_2\text{SbCl}_3 \cdot \text{Ar}'\text{N}_2\text{Cl}$.

Таблица 1

Формула полученной соли $\text{Ar}_2\text{SbCl}_3 \cdot \text{Ar}'\text{N}_2\text{Cl}$	Т. пл. с раз- лож. в °С	Цвет	Выход в %
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$	123	Бесцв.	65
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$	132—164	"	82
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$	153—155,5	"	67
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot n\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$	147—147,5	Желт.	60
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$	144—145	Бесцв.	74
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$	139—140,5	"	67
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot n\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$	128—154	Желтоват.	72
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OOC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$	125,5—126	Бесцв.	60
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot o\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$	169,5—170	Желтоват.	70
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$	138—140	Светлорозов.	54
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$	134—135	Бесцв.	50
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot n, n'\text{-ClN}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$	144—145,5	"	95
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot n\text{-C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$	136	Коричнев.	66
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 \cdot$ 	152—153,5	"	86

Двойные соли обладают приблизительно одинаковой растворимостью (хорошо в ацетоне, плохо в спирте, нерастворимы в эфире, воде). Двойные соли треххлористой дифенилсурьмы с диазотированным бензидином, диазотированным β -аминоантрахиноном и хлористым *o*-нитрофенилдиазонием плохо растворимы во всех растворителях, в том числе и в ацетоне.

Экспериментальная часть

1. 9 г (0,029 мол.) дифенилстибиновой кислоты растворены в 90 мл метилового спирта, насыщенного хлористым водородом. К полученному раствору при охлаждении льдом прилит раствор 19 г (0,06 мол.) двойной соли хлористого *n*-толилдиазония и хлорного железа в минимальном количестве сухого ацетона. Образовавшаяся двойная соль треххлористой дифенилсурьмы и хлористого *n*-толилдиазония отфильтрована, промыта спиртом, эфиром и высушена на воздухе. После переосаждения эфиром из ацетона т. пл. 123° (с разложением).

Найдено %: Sb 22,90; 22,61; N 5,94; 5,89
 $(C_6H_5)_2SbCl_3 \cdot n-CH_3C_6H_4N_2Cl$. Вычислено %: Sb 22,69; N 5,22

2. Из 3,1 г (0,01 мол.) дифенилстибиновой кислоты и 6,3 г (0,02 мол.) двойной соли хлористого *o*-толилдиазония и хлорного железа в условиях предыдущего опыта получено 4,4 г двойной соли треххлористой дифенилсурьмы и хлористого *o*-толилдиазония. Выход 82% от теории. Вещество при нагревании в капилляре начинает смекать при 132° и окончательно плавится при 164°.

Найдено %: Sb 22,67; 22,57
 $(C_6H_5)_2SbCl_3 \cdot o-CH_3C_6H_4N_2Cl$. Вычислено %: Sb 22,69

3. Из 3,1 г (0,01 мол.) дифенилстибиновой кислоты и 6,9 г (0,02 мол.) двойной соли хлористого *n*-этоксифенилдиазония и хлорного железа в обычных условиях получено 3,8 г двойной соли треххлористой дифенилсурьмы и хлористого *n*-этоксифенилдиазония. Выход 67% от теории. Т. пл. 153—155,5° (с разложением).

Найдено %: Sb 21,54; 21,60
 $(C_6H_5)_2SbCl_3 \cdot n-C_2H_5OC_6H_4N_2Cl$. Вычислено %: Sb 21,49

4. Из 2 г (0,006 мол.) дифенилстибиновой кислоты и 4,3 г (0,012 мол.) двойной соли хлористого *n*-диметиламинофенилдиазония и хлорного железа в обычных условиях получено 2,2 г двойной соли треххлористой дифенилсурьмы и хлористого *n*-диметиламинофенилдиазония. Выход 60% от теории. Т. пл. 147—147,5° (с разложением).

Найдено %: Sb 21,40; 21,58
 $(C_6H_5)_2SbCl_3 \cdot n-(CH_3)_2NC_6H_4N_2Cl$. Вычислено %: Sb 21,53

5. Из 6 г (0,019 мол.) дифенилстибиновой кислоты и 13 г (0,038 мол.) двойной соли хлористого *n*-хлорфенилдиазония и хлорного железа в обычных условиях получено 8 г двойной соли треххлористой дифенилсурьмы и хлористого *n*-хлорфенилдиазония. Выход 74% от теории. Т. пл. 144—145° (с разложением).

Найдено %: Sb 21,60; 21,96; N 5,30; 5,43
 $(C_6H_5)_2SbCl_3 \cdot n-ClC_6H_4N_2Cl$. Вычислено %: Sb 21,86; N 5,03

6. Из 3,1 г (0,01 мол.) дифенилстибиновой кислоты и 7,6 г (0,02 мол.) двойной соли хлористого *n*-бромфенилдиазония и хлорного железа в обычных условиях получено 4 г двойной соли треххлористой дифенил-

сурьмы и хлористого *n*-бромфенилдиазония. Выход 67% от теории. Т. пл. 139—140,5° (с разложением).

Найдено %: Sb 19,90; 20,14
(C₆H₅)₂SbCl₃·*n*-BrC₆H₄N₂Cl. Вычислено %: Sb 20,24

7. Из 3,1 г (0,01 мол.) дифенилстибиновой кислоты и 6,45 г (0,015 мол.) двойной соли хлористого *n*-иодфенилдиазония и хлорного железа в обычных условиях получено 4,7 г двойной соли треххлористой дифенилсурьмы и хлористого *n*-иодфенилдиазония. Выход 72% от теории. При нагревании в капилляре вещество начинает смекать при 128° и плавится при 154°.

Найдено %: Sb 18,67; 18,92
(C₆H₅)₂SbCl₃·*n*-IC₆H₄N₂Cl. Вычислено %: Sb 18,79

8. Из 3,1 г (0,01 мол.) дифенилстибиновой кислоты и 7,2 г (0,019 мол.) двойной соли хлористого *n*-карбоэтоксифенилдиазония и хлорного железа в обычных условиях получено 3,6 г двойной соли треххлористой дифенилсурьмы и хлористого *n*-карбоэтоксифенилдиазония. Выход 60% от теории. Т. пл. 125,5—126° (с разложением).

Найдено %: Sb 20,51; 20,45
(C₆H₅)₂SbCl₃·*n*-C₂H₅ООСС₆H₄N₂Cl. Вычислено %: Sb 20,48

9. Из 3,1 г (0,01 мол.) дифенилстибиновой кислоты и 6,6 г (0,019 мол.) двойной соли хлористого *o*-нитрофенилдиазония и хлорного железа в обычных условиях получено 4 г двойной соли треххлористой дифенилсурьмы и хлористого *o*-нитрофенилдиазония. Выход 70% от теории. Т. пл. 169,5—170° (с разложением).

Найдено %: Sb 21,63; 21,56
(C₆H₅)₂SbCl₃·*o*-O₂NC₆H₄N₂Cl. Вычислено %: Sb 21,45

10. Из 2,72 г (0,009 мол.) дифенилстибиновой кислоты и 6,1 г (0,018 мол.) двойной соли хлористого *m*-нитрофенилдиазония и хлорного железа в обычных условиях получено 2,7 г двойной соли треххлористой дифенилсурьмы и хлористого *m*-нитрофенилдиазония. Выход 54% от теории. Т. пл. 138—140° (с разложением).

Найдено %: Sb 21,61; 21,35
(C₆H₅)₂SbCl₃·*m*-O₂NC₆H₄N₂Cl. Вычислено %: Sb 21,45

11. Из 1,9 г (0,006 мол.) дифенилстибиновой кислоты и 4,3 г (0,013 мол.) двойной соли хлористого *p*-нитрофенилдиазония и хлорного железа в обычных условиях получено 1,75 г двойной соли треххлористой дифенилсурьмы и хлористого *p*-нитрофенилдиазония. Выход 50% от теории. Т. пл. 134—135° (с разложением).

Найдено %: Sb 21,25; 21,33
(C₆H₅)₂SbCl₃·*p*-O₂NC₆H₄N₂Cl. Вычислено %: Sb 21,45

12. Из 1,03 г (0,003 мол.) дифенилстибиновой кислоты и 8,05 г (0,013 мол.) двойной соли диазотированного бензидина и хлорного железа в обычных условиях получено 2,1 г двойной соли треххлористой дифенилсурьмы и диазотированного бензидина. Выход 95% от теории. Т. пл. 144—145,5° (с разложением).

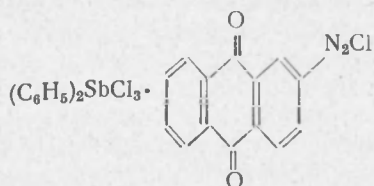
Найдено %: Sb 18,57; 18,75
(C₆H₅)₂SbCl₃·*n*,*n'*-ClN₂C₆H₄—C₆H₄N₂Cl. Вычислено %: Sb 18,42

13. Из 0,3 г (0,001 мол.) дифенилстибиновой кислоты и 0,7 г (0,0017 мол.) двойной соли диазотированного *n*-аминоазобензола и хлорного железа в обычных условиях получено 0,4 г двойной соли треххлори-

стой дифенилсурьмы и диазотированного *n*-аминоазобензола. Выход 66% от теории. Т. пл. 136° (с разложением).

Найдено %: Sb 19,76; 19,48
 $(C_6H_5)_2SbCl_3 \cdot n-C_6H_5 - N = N - C_6H_4N_2Cl$. Вычислено %: Sb 19,43

14. Из 1 г (0,003 мол.) дифенилстибиновой кислоты и 2,7 г (0,006 мол.) двойной соли диазотированного 2-аминоантрахинона и хлорного железа в обычных условиях получено 1,8 г двойной соли треххлористой дифенилсурьмы и диазотированного 2-аминоантрахинона. Выход 86% от теории. Т. пл. 152—153,5° (с разложением).



Найдено %: Sb 18,40; 18,40
 Вычислено %: Sb 18,66.

Московский государственный университет
 им. М. В. Ломоносова

Поступило
 10 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. А. Реутов, ДАН, 87, 73 (1952). ² О. А. Реутов, А. Г. Марковская, ДАН, 98, № 6 (1954).