Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 4

ХИМИЯ

О. А. РЕУТОВ и А. Г. МАРКОВСКАЯ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НЕСИММЕТРИЧНЫХ СУРЬМЯНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $ArAr'SbX_3$

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

Описанные нами [1] двойные диазониевые соли четыреххлористой арилсурьмы $ArSbCl_4 \cdot Ar'N_2Cl$ могут быть с успехом использованы для синтеза смешанных сурьмяноорганических соединений типа $ArAr'SbX_3$. Для этого двойные диазониевые соли $ArSbCl_4 \cdot Ar'N_2Cl$ разлагаются на холоду в ацетоновом растворе порошкообразным железом аналогично тому, как это описано в случае синтеза сурьмяноорганических соединений типа Ar_2SbX_3 и Ar_3SbX_2, через двойные диазониевые соли пятихлористой сурьмы [2].

Реакция протекает по уравнению

$$[ArSbCl_5]^-Ar'-\overset{+}{N}\equiv N + Fe \rightarrow \begin{matrix} Ar \\ \diagdown \\ \quad SbCl_3 \\ \diagup \\ Ar' \end{matrix} + N_2 + FeCl_2.$$

Полученные сурьмяноорганические соединения выделяются в виде стибиновых кислот и идентифицируются в виде хлоридов $ArAr'SbCl_3$ или, что в большинстве случаев значительно проще, в виде двойных солей $ArAr'SbCl_3 \cdot Ar''N_2Cl$.

При разложении двойной соли четыреххлористой фенилсурьмы и хлористого *м*-ксилилдиазония, в отличие от всех других случаев, образуется соединение $C_6H_5[2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3]_2SbCl_2$, вероятно, по схеме:

$$C_6H_5SbCl_4 \cdot 2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3N_2Cl + Fe \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ \quad SbCl_3 \\ \diagup \\ 2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3 \end{matrix} + N_2 + FeCl_2;$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ \quad SbCl_3 \\ \diagup \\ 2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3 \end{matrix} + C_6H_5SbCl_4 \cdot 2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3N_2Cl \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ \quad SbCl_3 \cdot 2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3N_2Cl \\ \diagup \\ 2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3 \end{matrix} + C_6H_5SbCl_4;$$

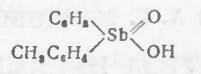
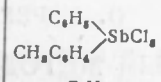
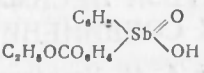
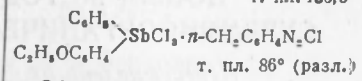
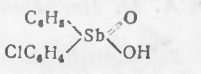
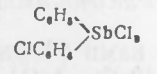
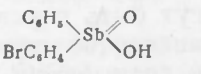
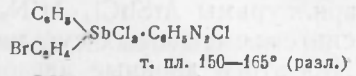
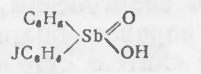
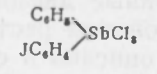
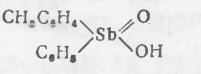
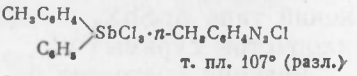
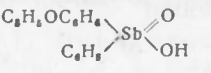
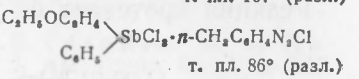
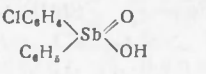
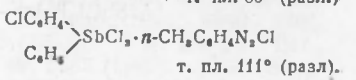
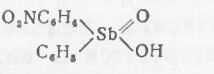
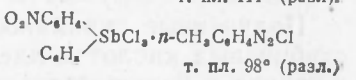
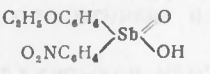
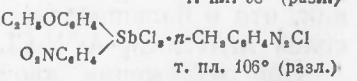
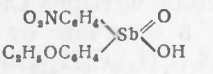
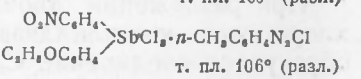
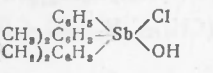
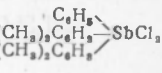
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ \quad SbCl_3 \cdot 2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3N_2Cl \\ \diagup \\ 2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3 \end{matrix} + Fe \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ \quad SbCl_2 \\ \diagup \\ [2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3]_2 \end{matrix} + N_2 + FeCl_2.$$

При разложении двойных солей $C_6H_5SbCl_4 \cdot n\text{-}O_2NC_6H_4N_2Cl$ и $C_6H_5SbCl_4 \cdot n\text{-}C_2H_5OOCC_6H_4N_2Cl$ в обычных условиях арилирование не имело места: из реакции возвращена четыреххлористая фенилсурьма.

Таблица 1

Синтез смешанных сурьмяноорганических соединений путем разложения $ArSbCl_4 \cdot Ar'N_2Cl$ порошком железа

№ п.п.	Исходная двойная соль	Продукт реакции (выход в %)	В виде чего идентифицирован продукт реакции
1	$C_6H_5SbCl_4 \cdot n\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl$	 (50%)	 т. пл. 153,5°
2	$C_6H_5SbCl_4 \cdot n\text{-}C_2H_5OC_6H_4N_2Cl$	 (55%)	 т. пл. 86° (разл.)
3	$C_6H_5SbCl_4 \cdot n\text{-}ClC_6H_4N_2Cl$	 (76%)	 т. пл. 121°
4	$C_6H_5SbCl_4 \cdot n\text{-}BrC_6H_4N_2Cl$	 (86%)	 т. пл. 150—165° (разл.)
5	$C_6H_5SbCl_4 \cdot n\text{-}JC_6H_4N_2Cl$	 (75%)	 т. пл. 137—138°
6	$n\text{-}CH_3C_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$	 (95%)	 т. пл. 107° (разл.)
7	$n\text{-}C_2H_5OC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$	 (85%)	 т. пл. 86° (разл.)
8	$n\text{-}ClC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$	 (80%)	 т. пл. 111° (разл.)
9	$n\text{-}O_2NC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$	 (71%)	 т. пл. 98° (разл.)
10	$n\text{-}C_2H_5OC_6H_4SbCl_4 \cdot n\text{-}O_2NC_6H_4N_2Cl$		 т. пл. 106° (разл.)
11	$n\text{-}O_2NC_6H_4SbCl_4 \cdot n\text{-}C_2H_5OC_6H_4N_2Cl$	 (51%)	 т. пл. 106° (разл.)
12	$C_6H_5SbCl_4 \cdot 2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3N_2Cl$	 (56%)	 т. пл. 162°

Результаты изученных нами реакций получения смешанных сурьмяноорганических соединений сведены в табл. 1.

Экспериментальная часть

1. К суспензии 0,89 г (0,016 г-ат.) порошкообразного железа в 100 мл сухого ацетона в течение 5 мин. присыпано 4 г (0,008 мол.) двойной соли четыреххлористой фенилсурьмы и хлористого *n*-толилдиазония. Реакция заканчивается в несколько минут, после чего реакционная смесь перемешивалась еще 0,5 часа.

Неорганический осадок отфильтрован, фильтрат испарен при комнатной температуре под тягой. Остаток дважды промыт 5 *н* соляной кислотой (10 и 5 мл). Загустевшая масса растворена в 30 мл спирта; полученный спиртовой раствор профильтрован и влит в 5% раствор аммиака. Выпавшая фенил-*n*-толилстибиновая кислота отфильтрована, промыта водой и высушена на воздухе. Из фильтрата подкислением уксусной кислотой выделено дополнительное количество стибиновой кислоты. Выход 1,3 г (50% от теории). При кристаллизации вещества из 5 *н* HCl получена треххлористая фенил-*n*-толилсурьма. Т. пл. 153,5—154°. Литературные данные ([3]): т. пл. 150—151,5°. Сме-

шанная проба плавления с заведомой треххлористой фенил-*п*-толилсурьмой депрессии не дает.

Найдено %: C 39,58; 39,66; H 3,29; 3,08
$C_6H_5(CH_3C_6H_4)SbCl_3$. Вычислено %: C 39,39; H 3,05

2. При разложении 6,30 г (0,012 мол.) $C_6H_5SbCl_4 \cdot n\text{-}C_2H_5OC_6H_4N_2Cl$ 1,34 г (0,024 г-ат.) порошкообразного железа в условиях предыдущего опыта получено 2,35 г фенил-*п*-этоксифенилстибиновой кислоты (55% от теории). Кислота идентифицирована в виде $C_6H_5(n\text{-}C_2H_5OC_6H_4)SbCl_3 \cdot n\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl$ следующим образом: к охлажденному раствору стибиновой кислоты в этаноле, насыщенном HCl, прилит избыток (50—100%) двойной соли хлористого *п*-толилдиазония и хлорного железа в минимальном количестве сухого ацетона. Образовавшаяся двойная соль треххлористой фенил-*п*-этоксифенилсурьмы и хлористого *п*-толилдиазония отфильтрована, промыта небольшим количеством холодного спирта, эфиром и высушена на воздухе. Бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся после переосаждения эфиром из ацетона при 86° (с разложением)*.

Найдено %: Sb 20,73; 20,76
$C_6H_5(C_2H_5OC_6H_4)SbCl_3 \cdot CH_3C_6H_4N_2Cl$. Вычислено %: Sb 20,96

3. При разложении 5,5 г (0,01 мол.) $C_6H_5SbCl_4 \cdot n\text{-}ClC_6H_4N_2Cl$ 1,1 г (0,02 г-ат.) порошкообразного железа в обычных условиях получено 2,8 г фенил-*п*-хлорфенилстибиновой кислоты (76% от теории). Кристаллизацией из 5 *н* HCl получена треххлористая фенил-*п*-хлорфенилсурьма. Бесцветное вещество, кристаллизующееся из 5 *н* HCl и бензола. Т. пл. 121°.

Найдено %: C 34,60; 34,42; H 2,35; 2,36
$C_6H_5(ClC_6H_4)SbCl_3$. Вычислено %: C 34,58; H 2,17

4. При разложении 10,08 (0,018 мол.) $C_6H_5SbCl_4 \cdot n\text{-}BrC_6H_4N_2Cl$ 2,01 г (0,036 г-ат.) порошкообразного железа в обычных условиях получено 6 г фенил-*п*-бромфенилстибиновой кислоты (86% от теории). Кислота идентифицирована в виде двойной соли треххлористой фенил-*п*-бромфенилсурьмы и хлористого фенилдиазония (как в опыте 2). Вещество плавится с разложением в интервале 150—165°.

Найдено %: N 4,64; 4,73
$C_6H_5(BrC_6H_4)SbCl_3 \cdot C_6H_5N_2Cl$. Вычислено %: N 4,65

5. При разложении 10,2 г (0,0168 мол.) $C_6H_5SbCl_4 \cdot n\text{-}JC_6H_4N_2Cl$ 1,8 г (0,032 г-ат.) порошкообразного железа в обычных условиях получено 5,5 г фенил-*п*-иодфенилстибиновой кислоты (75% от теории). Кристаллизацией из 5 *н* HCl получена треххлористая фенил-*п*-иодфенилсурьма. После кристаллизации из бензола — бесцветное вещество с т. пл. 137—138°.

Найдено %: C 27,99; 28,52; H 2,24; 2,21
$C_6H_5(JC_6H_4)SbCl_3$. Вычислено %: C 28,31; H 1,78

6. При разложении 9,4 г (0,019 мол.) $n\text{-}CH_3C_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ 2,01 г (0,036 г-ат.) порошкообразного железа в обычных условиях получено 5,8 г фенил-*п*-толилстибиновой кислоты (95% от теории). Кислота идентифицирована в виде двойной соли треххлористой фенил-*п*-толилсурьмы и хлористого *п*-толилдиазония. Т. пл. 107° (с разложением).

Найдено %: Sb 22,19; 22,26
$C_6H_5(CH_3C_6H_4)SbCl_3 \cdot CH_3C_6H_4N_2Cl$. Вычислено %: Sb 22,10

7. При разложении 7,9 г (0,015 мол.) $n\text{-}C_2H_5OC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ 1,67 г (0,030 г-ат.) порошкообразного железа в обычных условиях получено 4,5 г фенил-*п*-этоксифенилстибиновой кислоты (85% от теории). Кислота идентифицирована в виде двойной соли треххлористой фенил-

---

* Все полученные вещества, за исключением $C_6H_5(n\text{-}CH_3C_6H_4)SbOOH$ и $C_6H_5(n\text{-}CH_3C_6H_4)SbCl_3$, описываются впервые.

n-этоксифенилсурьмы и хлористого *n*-толилдиазония. Т. пл. 86° (с разложением).

Найдено %: N 4,87; 4,73
$C_6H_5(C_2H_5OC_6H_4)SbCl_3 \cdot CH_3C_6H_4N_2Cl$. Вычислено %: N 4,83

8. При разложении 8,3 г (0,016 мол.) $n\text{-}ClC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ 1,79 г (0,032 г-ат.) порошкообразного железа в обычных условиях получено 4,4 г фенил-*n*-хлорфенилстибиновой кислоты (80% от теории). Кислота идентифицирована в виде двойной соли треххлористой фенил-*n*-хлорфенилсурьмы и хлористого *n*-толилдиазония. Т. пл. 111° (с разложением).

Найдено %: Sb 21,22; 21,37
$C_6H_5(ClC_6H_4)SbCl_3 \cdot CH_3C_6H_4N_2Cl$. Вычислено %: Sb 21,31

9. При разложении 6,7 г (0,013 мол.) $n\text{-}O_2NC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ 1,45 г (0,026 г-ат.) порошкообразного железа в обычных условиях получено 3,2 г фенил-*n*-нитрофенилстибиновой кислоты (71% от теории). Кислота идентифицирована в виде двойной соли треххлористой фенил-*n*-нитрофенилсурьмы и хлористого *n*-толилдиазония. Т. пл. 98° (с разложением).

Найдено %: C 39,39; 39,44; H 3,24; 3,28
$C_6H_5(O_2NC_6H_4)SbCl_3 \cdot CH_3C_6H_4N_2Cl$. Вычислено %: C 39,21; H 2,77

10. При разложении 9,9 г (0,017 мол.) $n\text{-}C_2H_5OC_6H_4SbCl_4 \cdot n\text{-}O_2NC_6H_4N_2Cl$ 1,95 г (0,035 г-ат.) порошкообразного железа в обычных условиях получено 6,6 г смеси *n*-этоксифенил-*n*-нитрофенилстибиновой и *n*-этоксифенилстибиновой кислот.

Смесь кислот действием избытка $n\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$ переведена в смесь, которая состояла из 25% $C_2H_5OC_6H_4(O_2NC_6H_4)SbCl_3 \cdot CH_3C_6H_4N_2Cl$ и 75% $C_2H_5OC_6H_4SbCl_4 \cdot CH_3C_6H_4N_2Cl$.

Найдено %: C 34,90; 34,91; H 3,51; 3,41; Sb 21,76; 21,80
25% $C_2H_5OC_6H_4(O_2NC_6H_4)SbCl_3 \cdot CH_3C_6H_4N_2Cl$; +
75% $C_2H_5OC_6H_4SbCl_4 \cdot CH_3C_6H_4N_2Cl$. Вычислено %: C 35,11, H 3,04; Sb 21,79

Комбинируя переосаждение эфиром из ацетона с промыванием смеси двойных солей холодным ацетоном, удалось выделить в чистом виде более трудно растворимую соль треххлористой *n*-этоксифенил-*n*-нитрофенилсурьмы и хлористого *n*-толилдиазония. Желтоватое кристаллическое вещество с т. пл. 106° (с разложением).

Найдено %: Sb 19,72; 19,39
$C_2H_5OC_6H_4(O_2NC_6H_4)SbCl_3 \cdot CH_3C_6H_4N_2Cl$. Вычислено %: Sb 19,45

11. При разложении 8,7 г (0,015 мол.) $n\text{-}O_2NC_6H_4SbCl_4 \cdot n\text{-}C_2H_5OC_6H_4N_2Cl$ 1,68 г (0,03 г-ат.) порошкообразного железа в обычных условиях получено 3,1 г *n*-этоксифенил-*n*-нитрофенилстибиновой кислоты (51% от теории). Кислота идентифицирована в виде двойной соли треххлористой *n*-этоксифенил-*n*-нитрофенилсурьмы и хлористого *n*-толилдиазония. Т. пл. 106° (с разложением).

Найдено %: Sb 19,20
$C_2H_5OC_6H_4(O_2NC_6H_4)SbCl_3 \cdot CH_3C_6H_4N_2Cl$. Вычислено %: Sb 19,45

12. При разложении 10,4 г (0,02 мол.) $C_6H_5SbCl_4 \cdot 2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3N_2Cl$ 2,24 г (0,04 г-ат.) порошкообразного железа и обычной обработке реакционной смеси выделено 5,25 г оксихлорида фенил-ди-*м*-ксилилсурьмы (56% от теории). Растиранием с 5 *н* HCl оксихлорид переведен в двухлористую фенил-ди-*м*-ксилилсурьму. После кристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 162°.

Найдено %: C 55,20; 55,11; H 5,19; 4,99
$C_6H_5[2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3]_2SbCl_2$. Вычислено %: C 55,04; H 4,83

Поступило
10 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. А. Реутов, А. Г. Марковская, ДАН, **98**, № 6 (1954). [2] О. А. Реутов, ДАН, **87**, 991 (1952). [3] О. А. Реутов, О. А. Птицына, ДАН, **98**, 877 (1953).