Доклад Академии наук СССР
1955. Том 102, № 2

ХИМИЯ

О. А. РЕУТОВ и О. А. ПТИЦЫНА

ДВОЙНЫЕ ДИАЗОНИЕВЫЕ СОЛИ АРИЛДИХЛОРСТИБИНОВ ТИПА $ArSbCl_2 \cdot Ar'N_2Cl$

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 XII 1954)

Давно известны и хорошо изучены двойные диазониевые соли состава $ArN_2Cl \cdot SbCl_3$. Эти соли, полученные Мэем [1], были применены А. Н. Несмеяновым и сотр. [2,3] для синтеза сурьмяноорганических соединений. А. Н. Несмеянов, Н. К. Гипп, Л. Г. Макарова и К. К. Мозгова [4] синтезировали и изучили двойные соли состава $(ArN_2Cl)_2 \cdot SbCl_3$. Одним из нас с сотр. [5–10] получены и применены для синтеза различных типов сурьмяноорганических соединений двойные диазониевые соли пятихлористой сурьмы ($SbCl_5 \cdot ArN_2Cl$), четыреххлористой арилсурьмы ($ArSbCl_4 \cdot ArN_2Cl$) и треххлористой диарилсурьмы ($ArSbCl_3 \cdot ArN_2Cl$).

Что же касается двойных диазониевых солей $ArSbCl_2 \cdot ArN_2Cl$, то они до последнего времени оставались почти неизученными. А. Б. Брукер [11] получил двойные соли $C_6H_5SbCl_2 \cdot C_6H_5N_2Cl$ и $n\text{-}CH_3C_6H_4SbCl_2 \cdot n\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl$, однако общий метод синтеза двойных солей этого типа им не был разработан. Кроме того, обе полученные Брукером двойные соли не представляют собой индивидуальных веществ*.

Между тем с получением двойных солей арилдихлорстибинов и хлористых арилдиазониев $ArSbCl_2 \cdot Ar'N_2Cl$ могли бы открыться некоторые новые возможности синтеза смешанных сурьмяноорганических соединений. Такого рода соли представляли также интерес в связи с тем, что они, вероятно, являются промежуточными продуктами в изученных нами реакциях арилирования типа [12]

$$ArSbX_2 + Ar'N_2X \cdot MeX_n \rightleftarrows [ArSbX_2 \cdot Ar'N_2X] + MeX_n$$

$$\begin{matrix} Ar \\ \\ Ar' \end{matrix} \!\!\searrow\!\! SbX_3 + N_2$$

Синтез двойных диазониевых солей арилдихлорстибинов проводился по методу, разработанному одним из нас [5] для получения двойных диазониевых солей четыреххлористой арилсурьмы и треххлористой диарилсурьмы.

Если к раствору арилстибиноксида в спирте, насыщенном хлористым водородом, при охлаждении добавлять раствор двойной диазониевой

* Двойная диазониевая соль *n*-толилдихлорстибина и хлористого *n*-толилдиазония, повидимому, как и предполагает Брукер, представляет собой смесь двух солей состава $C_7H_7SbCl_2 \cdot C_7H_7N_2Cl$ и $C_7H_7SbCl_2 \cdot (C_7H_7N_2Cl)_2$. Что же касается двойной диазониевой соли $C_6H_5SbCl_2 \cdot C_6H_5N_2Cl$, то результаты анализа не соответствуют ни $C_6H_5SbCl_2 \cdot C_6H_5N_2Cl$, ни смеси ее с $C_6H_5SbCl_2 \cdot (C_6H_5N_2Cl)_2$.

соли хлорного железа $ArN_2Cl \cdot FeCl_3$ в минимальном количестве ацетона, выделяется осадок двойной диазониевой соли арилдихлорстибина.

Реакция идет по уравнению:

$$ArSbX_2 + Ar'N_2Cl \cdot FeCl_3 \rightarrow ArSbCl_2 \cdot Ar'N_2Cl + FeCl_3.$$

Двойные диазониевые соли, полученные этим методом, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Двойные соли арилдихлорстибинов и хлоридов арилдиазониев

Двойная соль	Т. пл. в °С	Выход в %
o-$CH_3OC_6H_4SbCl_2 \cdot C_6H_5N_2Cl$	77—78	89
$C_6H_5SbCl_2 \cdot o$-$C_2H_5OC_6H_4N_2Cl$	82	50
$C_6H_5SbCl_2 \cdot o$-$CH_3OC_6H_4N_2Cl$	99—100	50
$C_6H_5SbCl_2 \cdot C_6H_5N_2Cl$	71—72	68
$C_6H_5SbCl_2 \cdot n$-$CH_3C_6H_4N_2Cl$*		
$C_6H_5SbCl_2 \cdot n$-$CH_3OC_6H_4N_2Cl$*		
$C_6H_5SbCl_2 \cdot n$-$(CH_3)_2NC_6H_4N_2Cl$*		
$C_6H_5SbCl_2 \cdot n$-$C_2H_5OC_6H_4N_2Cl$*		
n-$CH_3C_6H_4SbCl_2 \cdot n$-$CH_3C_6H_4N_2Cl$*		
n-$CH_3C_6H_4SbCl_2 \cdot n$-$CH_3OC_6H_4N_2Cl$*		
n-$CH_3C_6H_4SbCl_2 \cdot n$-$(CH_3)_2NC_6H_4N_2Cl$*		
n-$H_2NO_2SC_6H_4SbCl_2 \cdot C_6H_5N_2Cl$*		
n-$H_2NO_2SC_6H_4SbCl_2 \cdot n$-$C_2H_5OC_6H_4N_2Cl$	114	14
n-$H_2NO_2SC_6H_4SbCl_2 \cdot n$-$(CH_3)_2NC_6H_4N_2Cl$*		
n-$O_2NC_6H_4SbCl_2 \cdot n$-$CH_3COC_6H_4N_2Cl$	98—99	63
n-$O_2NC_6H_4SbCl_2 \cdot C_6H_5N_2Cl$	74—75	48
n-$O_2NC_6H_4SbCl_2 \cdot n$-$CH_3C_6H_4N_2Cl$	95	67
n-$O_2NC_6H_4SbCl_2 \cdot n$-$CH_3OC_6H_4N_2Cl$	111—112	25
n-$O_2NC_6H_4SbCl_2 \cdot n$-$(CH_3)_2NC_6H_4N_2Cl$*		

* Соли, отмеченные звездочкой, получались в смеси с двойными диазониевыми солями состава $ArSbCl_2 \cdot (Ar'N_2Cl)_2$, что подтверждено анализами на Sb, C и H.

Однако, несмотря на многократные попытки, не удалось получить тем же методом соль $C_6H_5SbCl_2 \cdot n$-$O_2NC_6H_4N_2Cl$, так как при сливании растворов происходило энергичное выделение газа и в результате образовывалась треххлористая фенил-(*n*-нитрофенил)-сурьма $C_6H_5(O_2NC_6H_4)SbCl_3$. Если вместо ацетона в качестве растворителя двойной диазониевой соли n-$O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$ использовать спирт, то при сливании растворов выделяется осадок, повидимому, состава $C_6H_5SbCl_2 \cdot O_2NC_6H_4N_2Cl$, который, однако, тотчас же разлагается. Быстрое отсасывание осадка не предотвращает разложения; выделенное вещество моментально разлагается.

Разложение происходило также при взаимодействии и других арилстибиноксидов с $ArN_2Cl \cdot FeCl_3$, содержащими заместители II рода в ароматическом ядре. Исключение представляет соль n-$O_2NC_6H_4SbCl_2 \cdot n$-$CH_3COC_6H_4N_2Cl$, которая была выделена в чистом виде.

Исследованные нами двойные диазониевые соли арилдихлорстибинов и арилдиазонийгалогенидов представлены в табл. 2.

Из таблицы видно, что устойчивость солей типа $ArSbCl_2 \cdot Ar'N_2Cl$ зависит от характера как Ar', так и Ar. Заместители I рода в ради-

Таблица 2*

Двойная диазониевая соль хлорного железа	Исходный арилстибиноксид			
	n-$O_2NC_6H_4SbO$	*n*-$H_2NO_3SC_6H_4SbO$	C_6H_5SbO	*n*-$CH_3C_6H_4SbO$
n-$O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	—	—	—	—
м-$O_2NC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	—	—	—	—
n-$C_2H_5OCOC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	—	—	—	—
n-$CH_3COC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	+	—	—	—
$C_6H_5N_2Cl \cdot FeCl_3$	+	+	+	—
n-$CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	+		+	+
o-$CH_3OC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$			+	
o-$C_2H_5OC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$			+	
n-$CH_3OC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	+		+	+
n-$C_2H_5OC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$		+	+	
n-$(CH_3)_2NC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	+	+	+	+

Примечание. Двойная соль неустойчива и разлагается: + двойная диазониевая соль выделена; незаполненная клетка означает, что соль не исследовалась.

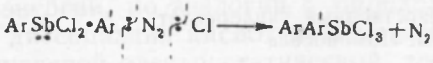
* Все опыты по получению двойных солей повторялись 4—5 раз.

кале сурьмяноорганического компонента понижают устойчивость двойных солей. Наоборот, заместители II рода в радикале сурьмяноорганического компонента повышают, а в радикале диазокомпонента понижают устойчивость двойных солей. Как указывалось выше, многие соли (особенно те, которые содержат заместитель II рода в радикале диазокомпонента и заместитель I рода в радикале сурьмяноорганического соединения) неспособны к существованию и сразу же разлагаются. При этом образуется треххлористая диарилсурьма:

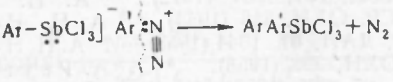
$$ArSbCl_2 + Ar'N_2Cl \cdot FeCl_3 \rightarrow [ArSbCl_2 \cdot Ar'N_2Cl] + FeCl_3$$
$$\downarrow$$
$$ArAr'SbCl_3 + N_2$$

Как нам кажется, наиболее интересным является определенная зависимость устойчивости рассматриваемых солей от характера радикала в сурьмяноорганической части двойной соли.

Повидимому, невозможно понять это явление, если стоять на общепринятой в настоящее время точке зрения ([13]), согласно которой разложение двойных диазониевых солей — реакция радикальная.



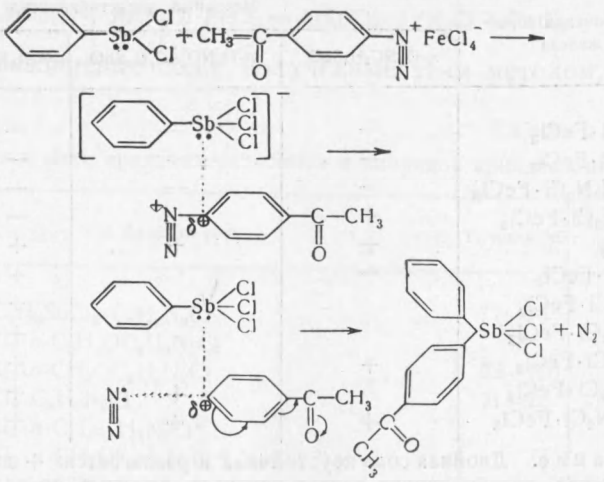
Если, напротив, предположить, что эта реакция — гетеролитическая, то зависимость устойчивости солей $ArSbCl_2 \cdot Ar'N_2Cl$ от характера



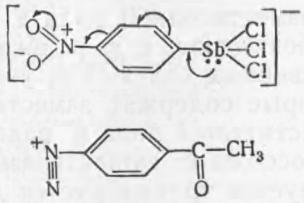
Ar может быть объяснена.

Повидимому, неустойчивость двойных диазониевых солей с ориентантом II рода в радикале диазокомпонента обусловлена взаимодействием между анионом сурьмяноорганического соединения и катионом арилдиазония, которое, в свою очередь, является результатом наличия, с одной стороны, свободной электронной пары у атома сурьмы и, с другой, наличия частичного положительного заряда на углерод-

ном атоме бензольного кольца, связанном с азотом, благодаря оттягиванию электронов ориентантом II рода, например:



Введение в орто- или пара-положение бензольного кольца фенилдихлорстибина заместителя II рода должно привести к оттягиванию свободной электронной пары атома сурьмы по направлению к бензольному



кольцу в результате чего взаимодействие атома сурьмы с углеродным атомом радикала диазония будет уменьшено, а следовательно, устойчивость двойной соли возрастет. Этим, вероятно, и объясняется способность *n*-нитрофенилдихлорстибина давать устойчивые двойные соли с арилдиазонийгалогенидом даже в том случае, когда радикал диазония содержит заместитель II рода (ацетил).

Для подтверждения высказанного предположения о гетеролитическом характере разложения двойных диазониевых солей необходимо дальнейшее изучение рассматриваемого вопроса.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. May, J. Chem. Soc., **101**, 1037 (1912). [2] А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, 416 (1944). [3] А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, О. А. Птицына, ДАН, **91**, 1341 (1953). [4] А. Н. Несмеянов, Н. К. Гипп и др., Изв. АН СССР, ОХН, 298 (1953). [5] О. А. Реутов, ДАН, **87**, 73 (1952). [6] О. А. Реутов, ДАН, **87**, 991 (1952). [7] О. А. Реутов, В. В. Кондратьева, ЖОХ, **24**, 1259 (1954). [8] О. А. Реутов, А. Марковская, ДАН, **98**, № 6 (1954). [9] О. А. Реутов, А. Марковская, ДАН, **99**, № 4 (1954). [10] О. А. Реутов, А. Марковская, А. Н. Ловцова, ДАН, **99**, № 2 (1954). [11] А. Б. Брукер, ЖОХ, **6**, 1823 (1936); А. Б. Брукер, Е. С. Махлис, ЖОХ, **7**, 1880 (1937). [12] О. А. Реутов, О. А. Птицына, ДАН, **89**, 877 (1953). [13] См., например, У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, 1948, стр. 179.