Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 6

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Т. П. ТОЛСТАЯ и Л. С. ИСАЕВА

ДИФЕНИЛБРОМОНИЕВЫЕ СОЛИ

Уже давно один из нас описал образование дифенилиодониевых солей при самопроизвольном разложении двойных диазониевых солей с иодной ртутью $C_6H_5N_2HgJ_3$ и $(C_6H_5N_2)_2HgJ_4 \rightarrow [(C_6H_5)_2J]_2HgJ_4$ (1).

За последние годы в наших и Л. Г. Макаровой (2) работах выяснено, что некоторые двойные диазониевые соли ($C_6H_5N_2BF_4$, $(C_6H_5N_2)_2SiF_6$) при своем разложении в средах, содержащих атомы со свободными парами электронов (O, S, N, P, As и т. д.), в ряде случаев передают таким атомам фенил, очевидно, в виде катиона.

Подтверждение такого взгляда было найдено при разложении подобных диазониевых солей в среде производных бензола. Фенил вступает в бензольное ядро реагента в мета-положение к мета-ориентанту, что доказывает гетеролитический распад диазониевой соли с передачей катиона фенила. Естественно возникшее предположение о возможности подобного же типа гетеролитического распада двойных диазониевых солей с иодной ртутью с посадкой катиона фенила на свободные пары электронов иода иодбензола — главного продукта разложения — оказалось неверным, так как борофторид фенилдиазония не дал с иодбензолом даже следов дифенилиодониевой соли. Наоборот, заведомо гомолитический распад фенилдиазоацетата в иодбензоле привел к образованию небольшого количества дифенилиодониевой соли. В первом упомянутом случае механизм реакции, видимо, таков же.

Однако разложение борофторида диазония в среде бромбензола привело к образованию (с выходом порядка 0,5%) борофторида дифенилбромония. Гомолитический распад фенилдиазоацетата в бромбензоле, в противоположность иодбензолу, дифенилгалогениевых солей не образует вовсе. Впервые здесь описанные простейшие ароматические бромониевые соединения — типичные соли с бесцветным катионом, обычно лучше растворимые в воде, чем соответственные дифенилиодониевые. Соли дифенилбромония с анионами Cl', Br'; NO_3'; NO_2'; SO_4''; SO_3''; CH_3COO'; MnO_4'; CNS'; BF_4'; $FeCl_4'$; $Fe(CN)_5NO''$ растворимы в воде. Соли с анионами $C_6H_2(NO_2)_3O'$; J'; $HgCl_3'$; $PtCl_6''$; $(C_6H_5)_4B'$ мало растворимы в воде. Иодид сравнительно с дифенилиодониевым имеет низкую точку разложения (81—82°) и в течение 1—2 дней самопроизвольно разлагается. Хлороплатинат и тетрафенилборная соль вполне устойчивы и хранятся уже более $^1/_2$ года.

Отметим, что 3 года назад Сэндин и Хей (3) реакцией, анологичной синтезу Маскарелли (4), из 2-амино-2′-бром (соответственно, 2′-хлор) дифенила получили циклические ароматические галогениевые соли (Cl и Br). Наши дифенилбромониевые соли значительно менее прочны, чем соответственные циклические бромониевые соли этих авторов.

Экспериментальная часть

Получение солей дифенилбромония. К 100 мл бромбензола, помещенным в колбу с мешалкой и обратным холодильником,

при 60° добавлено в течение 1,5 час. 48 г борофторида фенилдиазония (реакция сопровождается выделением BF_3). Затем реакционная смесь перемешивалась в течение 1,5 часа при 60°, 0,5 часа при комнатной температуре, после чего была обработана 3 раза водой (по 30 мл). Из 1-й и 2-й водных вытяжек добавлением концентрированного раствора NaJ получено 0,42 г иодистого дифенилбромония (0,46% от теории). Соль переосаждена из метилового спирта эфиром, а затем еще дважды из нитрометана абсолютным эфиром. Перекристаллизовывается из воды.

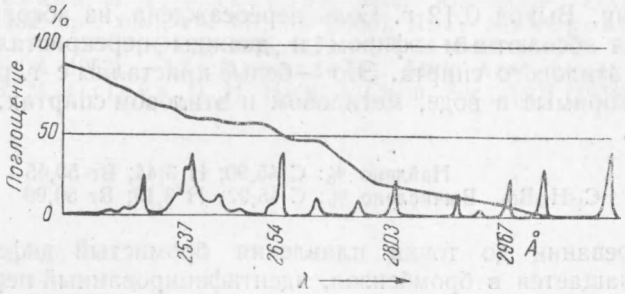


Рис. 1. Спектр поглощения иодистого дифенилбромония *. Растворитель CH_3OH, молярная концентрация $3 \cdot 10^{-4}$. λ_{max} 2630; 2700 А. (KJ в данной области спектра не поглощает.)

Это — белые игольчатые кристаллы с т. разл. 81—82°, желтеющие на свету, разлагающиеся в течение 1—2 дней. Соль хорошо растворима в этаноле и метаноле, хуже в нитрометане, не растворима в эфире и углеводородах.

Найдено %: C 40,05; 40,17; H 2,87; 2,93
$C_{12}H_{10}BrJ$. Вычислено %: C 39,92; H 2,80

0,08 г хлороплатината дифенилбромония осаждено из 30 мл 2-й водной вытяжки платинохлористоводородной кислотой. Т. разл. 159,5° (после перекристаллизации из нитрометана).

Это — мелкие светлооранжевые кристаллы, очень плохо растворимые в воде и спирте, умеренно в 10%-й HCl и нитрометане при нагревании, нерастворимые в эфире.

Найдено %: C 33,06; 33,15; H 2,50; 2,51; Pt 22,68; 22,00; Hlg 41,43; 42,17
$C_{24}H_{20}Cl_6Br_2Pt$. Вычислено %: C 32,90; H 2,31; Pt 22,28; Hlg 42,51

0,05 г тетрафенилбордифенилбромония получено при добавлении насыщенного раствора тетрафенилборнатрия к 20 мл 2-й водной вытяжки. Соль переосаждена из ацетона эфиром, а затем дважды из нитрометана абсолютным эфиром. Это — белые блестящие пластинки с т. разл. 164—165°, хорошо растворимые в ацетоне, нитрометане и нерастворимые в холодной воде и эфире.

Найдено %: C 78,00; H 5,42
$C_{36}H_{30}BBr$. Вычислено %: C 78,15; H 5,46

0,2 г двойной соли иодистого дифенилбромония и иодной ртути осаждено добавлением раствора HgJ_2 в водном растворе NaJ к 30 мл 3-й водной вытяжки. После двух переосаждений из нитрометана абсолютным эфиром т. разл. соли 108—109°.

* Спектры поглощения сняты в оптической лаборатории Института элементоорганических соединений на спектрофотометре СФ-4 конструкции В. И. Дианова-Клокова. Вдоль горизонтальной оси снят масштабный спектр ртутной лампы

Это лимонно-желтые мелкие кристаллы, довольно устойчивые, растворимые в нитрометане, ацетоне, нерастворимые в воде и эфире.

	Найдено %:	C 18,02; 18,21; H 1,36; 1,17
$C_{12}H_{10}BrJ_3Hg$.	Вычислено %:	C 17,67; H 1,24

0,3 г иодистого дифенилбромония растворено при нагревании в минимальном количестве воды, затем в еще горячий раствор внесен порциями твердый NaBr до выпадения белого хлопьевидного осадка бромистого дифенилбромония. Выход 0,12 г. Соль переосаждена из абсолютного метилового спирта абсолютным эфиром и дважды перекристаллизована из абсолютного этилового спирта. Это — белые кристаллы с т. разл. 82—83°, хорошо растворимые в воде, метиловом и этиловом спиртах, нерастворимые в эфире.

	Найдено %:	C 45,90; H 3,44; Br 50,45
$C_{12}H_{10}Br_2$.	Вычислено %:	C 45,92; H 3,19; Br 50,90

При нагревании до точки плавления бромистый дифенилбромоний нацело превращается в бромбензол, идентифицированный переводом через

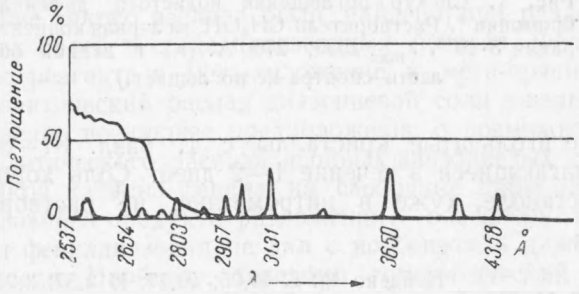


Рис. 2. Спектр поглощения бромистого дифенилбромония. Растворитель CH_3OH, молярная концентрация $3 \cdot 10^{-4}$. λ_{max} 2620 Å ($\varepsilon_{max} = 1{,}53 \cdot 10^3$); 2680 Å ($\varepsilon_{max} = 1{,}12 \cdot 10^3$). (NaBr в данной области спектра не поглощает)

магнийорганическое соединение в бензойную кислоту, полученную с хорошим выходом.

Разложение фенилдиазоацетата в бромбензоле. 33,8 г фенилдиазоацетата* разложено в 100 мл бромбензола в условиях опыта № 1. По окончании реакции реакционная смесь обработана 30 мл воды, высушена прокаленным $CaCl_2$ и перегнана. Выделено 64 мл бромбензола и большое количество продуктов осмоления. При обработке водной вытяжки растворами KJ; H_2PtCl_6; $HgCl_2$; $(C_6H_5)_4BNa$; HgJ_2 в растворе KJ выпадения осадков не наблюдалось.

Получение солей дифенилиодония. 28,3 г фенилдиазоацетата разложено в 65 мл иодбензола в вышеописанных условиях при температуре 60—70°. По окончании реакции реакционная смесь 3 раза обработана водой (по 30 мл) и перегнана с паром. Выделено 50 мл иодбензола. Водные вытяжки извлечены эфиром для удаления иодбензола и обесцвечены встряхиванием с активированным углем. Из 1-й вытяжки при добавлении раствора KJ осаждено 0,7 г иодистого дифенилиодония.

	Найдено %:	C 35,10; 35,09; H 2,37; 2,36; J 61,90
$C_{12}H_{10}J_2$.	Вычислено %:	C 35,34; H 2,45; J 62,21

* Получен по методу Грива и Хэя [5].

При разложении борофторида фенилдиазония в избытке иодбензола при температурах от 60 до 100° водные вытяжки из продуктов разложения иона дифенилиодония не содержат.

Поступило
13 IX 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. N. Nesmejanow, Zs. f. anorg. u. allgem. Chem., **178**, 300 (1929). [2] А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 213; Уч. зап. МГУ, **132**, орг. хим., кн. VII, 109 (1950); Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 617. [3] R. B. Sandin, A. S. Hay, J. Am. Chem. Soc., **74**, 274 (1952). [4] L. Mascarelli, Attik. Acad. Lincei, 5, **16**, 11, 582 (1907). [5] W. S. M. Grieve, D. H. Hey, J. Chem. Soc., 1803 (1934).