

УДК 661.528

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Т. П. ТОЛСТАЯ, А. В. ГРИБ,
Н. Ф. СОКОЛОВА, Л. Э. ОРЛОВА

РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ТЕТРААРИЛАММОНИЯ С МЕТАЛЛАМИ

Ранее двое из нас и Л. С. Исаева ⁽¹⁾ показали, что, в отличие от ароматических галогенониевых и diaзониевых солей, ни иодид, ни борофторид трифенилоксония не образуют металлоорганических соединений при действии свободных металлов (Bi, Hg, Tl, Sn, Pb). Опираясь на эти результаты и на предложенное в ⁽¹⁾ объяснение, авторы ⁽¹⁾ предположили, что нельзя ожидать синтеза металлоорганических соединений через аммоний.

Таблица 1

Потенциалы полярографического восстановления
аммониевых катионов

№ п. п.	Аммониевая соль	$-E_{1/2}$, в	i_d , μa	Т. пл., °C
1	PhNMe ₃ BF ₄	2,30 ^a	6,70	149—150 (149—50 (°))
2	Ph ₂ NMe ₂ J	2,10 ^b	5,67	138—139 (158 (°); 163 (°))
3	Борофторид N-метилазатриптиции ^г	1,92	— ^b	288—290 (283—290 (°))
4	Ph ₂ N(C ₆ H ₅) ₂ SBF ₄	1,63	2,80	252—254 (252—254 (°))
5	Ph ₂ N(C ₆ H ₅) ₂ Cl	1,60	4,80	284—256 (284—286 (°))
6	Ph ₂ N(C ₆ H ₅) ₂ J	1,60	3,12	273—275 (273—275 (°))
7	Et ₄ NCl	2,60 (°)	—	—

^a На фоне 0,1N раствора Et₄NJ в воде. ^b На фоне 0,1 N раствора Et₄NJ в ДМФА. ^г Предельный ток не определяли. ^г Эту соль любезно прислал нам профессор Г. Виттиг (Институт органической химии при университете в Гейдельберге).

под действием металлического висмута в кипящем абсолютном ацетоне тоже практически не изменяется и возвращается с выходом 85%. Если же эту реакцию проводить в бензиловом спирте при 250° (автоклав), то соль разлагается полностью, причем висмуторганических соединений в продуктах реакции опять-таки нет. Аналогично ведут себя в своих реакциях со ртутью и висмутом иодид и борофторид бис-о, о'-дифениленаммония, синтез которых, проведенный по методу ⁽²⁾, был впервые описан в кратком сообщении * ⁽³⁾.

Таким образом, ни оксоний ⁽¹⁾, ни аммоний не могут, как и следовало ожидать, образовать промежуточное ковалентное соединение со ртутью или висмутом. С другой стороны, восстановительная способность этих металлов слишком мала для того, чтобы разложить тетраарилламмониевый катион по механизму одноэлектронного восстановления.

В табл. 1 приведены потенциалы полярографического восстановления четвертичных катионов, содержащих от 0 до 4 фенильных ядер, связанных с аммониевым азотом.

Из табл. 1 видно, что тетраарилламмониевые катионы действительно восстанавливаются при довольно высоких потенциалах, которые, однако, су-

* Соли бис-о, о'-дифениленаммония уже были получены нами и изучались, когда мы узнали о работе Хельвинкеля ⁽³⁾. В ⁽³⁾, однако, нет ни описания синтеза, ни констант и анализ промежуточных веществ, ни анализ солей, а более подробное сообщение на эту тему в печати пока что не появлялось. Мы приводим соответствующие данные в экспериментальной части.

Таблица 2

Реакция солей тетраариламмония с металлами

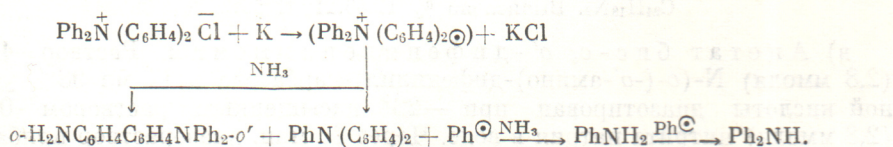
Исходная соль	Металл	Растворитель	Условия реакции	Продукт реакции	Выход	
					г	%
$\text{Ph}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}^1$, 0,2 г	Ртуть, 1 мл	Изо- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$, 2 мл	Кипячение, 27 час.	Исходная соль	0,14	70
$(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}$, 0,2 г	» 1 мл	То же, 2 мл	То же, 60 час.	» »	0,17	85
$\text{Ph}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BF}_4$, 0,2 г	Висмут, 0,6 г	Ацетон сухой, 2 мл	То же, 64 час.	» »	0,17	85
$(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BF}_4$, 0,2 г	» 0,6 г	Ацетон сухой, 2 мл	То же, 64 час.	» »	0,15	80
$(\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BF}_4$, 0,3 г ²	» 0,9 г	Бензил. спирт, 20 мл	250° ³ (автоклав), 20 час.	Дифенил (0,80) ⁴ , N-фенилкарбазол (0,60), бензиловый спирт (0,15), неизвестное в-во (0,44)		
$\text{Ph}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Cl}$, 0,633 г	Калий, 0,063 г	Жидкий NH_3 , 70 мл	Перемешивание, -70°	Исходная соль N-фенилкарбазол (0,59; 0,67), o'-амино-o-дифениламинодифенил (0,17; 0,20), дифениламин (-, 0,43) ⁵	0,43	68

¹ Ртутноорганических соединений не обнаружено. ² В указанных условиях соль разложилась полностью, однако висмуторганических соединений не было найдено (¹²). ³ При 205° за 6 час. в бензиловом спирте соль разложилась только на 12%. ⁴ В скобках указаны значения R_f на закрепленном слое силикагеля (Silufol) в гексане. Они совпадают с R_f свидетелей в пределах 0,01—0,02. ⁵ В скобках приведены значения R_f на Al_2O_3 III—IV степени активности (1-я цифра — в n-гептане, 2-я — в системе бензол : гептан 1 : 1). Они совпадают с R_f свидетелей в пределах 0,01—0,02.

ществоно ниже, чем у чисто алифатических аммониев (⁹). Кроме того, понижение потенциала тем более заметно, чем больше фенильных ядер прикреплено к аммониевому азоту. Это согласуется и с данными по химическому восстановлению: при кипячении с концентрированной иодистоводородной кислотой при прочих равных условиях иодид катиона 1 (табл. 1) разлагается на 12,5% (¹⁰), катиона 5 на 50%, катиона 4 примерно на 60% (²).

Природу восстановленной формы наших катионов мы собираемся обсудить в другом месте. Пока что отметим, что восстановленная форма тем стабильнее, чем больше фенильных ядер прикреплено к аммониевому азоту.

Мы провели также реакцию хлорида дифенил-o, o'-дифениленаммония с очень сильным химическим восстановителем — металлическим калием в жидком аммиаке. Однако и в этом случае прореагировало лишь ~ 30% соли, а 68% соли вернулось неизменной. Среди продуктов разложения исходного хлорида аммония мы хроматографически обнаружили N-фенилкарбазол, дифениламин и o'-амино-o-дифениламинодифенил. Такой состав продуктов реакции позволяет предположить, что восстановительное расщепление протекает с промежуточным образованием дифенил-o, o'-дифенилен-аммониевого радикала:



Однако этот радикал, по-видимому, гораздо менее устойчив, чем радикал бис-o, o'-дифениленфосфоний Хельвинкеля (¹¹), и нам не удалось получить его однозначный спектр э.п.р. даже при температуре жидкого азота.

1. Реакции солей тетраариламмония с металлами (см. табл. 2).

2. Полярография солей аммония. Полярографическое восстановление аммониевых солей проводилось на полярографе ПА-2. Количество ртути, вытекающее из капилляра за секунду $m = 1,53$ мг; время образования одной капли $t = 0,35$ сек.; m и t определены в $0,1N$ растворе KCl при потенциале $-0,4$ в и высоте ртутного столба 60 см, в атмосфере азота, при $25 \pm 0,1^\circ$. Период капания ртути поддерживался постоянным (0,35 сек.). Кислород удалялся продуванием азота в течение 25 мин. В качестве большого неполяризуемого анода служил насыщенный каломельный электрод. Концентрация полярографируемых солей составляла во всех случаях $1 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Там, где фон не оговорен в примечании к табл. 1, подразумевается $0,1N$ раствор сульфата калия в воде. Потенциалы полу- волн и предельные токи даны без поправки на падение потенциала вследствие омического сопротивления раствора.

3. Реакция иодида дифенил-*о*, *о'*-дифениленаммония с иодистоводородной кислотой. Смесь 0,15 г (0,43 ммоль) иодида дифенил-*о*, *о'*-дифениленаммония, 10 мл конц. иодистоводородной кислоты (уд. вес 1,71) и 0,10 г красного фосфора кипятилась 6 час. Большая часть иодистоводородной кислоты отогнана в вакууме, остаток разбавлен водой и обработан нитрометаном. Нитрометановые вытяжки промыты раствором тиосульфата натрия, водой и упарены в вакууме; из остатка добавлением избытка абс. эфира высажено 0,07 г (47%) исходного иодида дифенил-*о*, *о'*-дифениленаммония.

4. Синтез солей бис-*о*, *о'*-дифениленаммония (^{2,3}).

а) N-(*о*-(*о'*-Нитро)-дифенилил)-карбазол. Смесь 15,8 г (0,05 моля) *о'*-иод-*о*-нитродифенила *, 17 г (0,1 моля) карбазола, 7,0 г (0,05 моля) K_2CO_3 и 0,5 г порошка меди перемешивалась 3 часа при $200-210^\circ$, затем 15 час. при $230-240^\circ$. По охлаждении раствор реакционной смеси в абс. бензоле насыщен сухим HCl, выпавший хлоргидрат карбазола отфильтрован. Из фильтрата после удаления бензола в вакууме хроматографически выделено (окись алюминия V степени активности, гептан:бензол = 1:1) 11,2 г (62% от теоретического) желтого кристаллического N-(*о*-(*о'*-нитро)-дифенилил)-карбазола с т. пл. $130-130,5^\circ$ (из спирта).

Найдено %: C 78,96; H 4,54; N 7,59
 $C_{24}H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: C 79,11; H 4,42; N 7,68

б) N-(*о*-(*о'*-Амино)-дифенилил)-карбазол. Смесь 7,6 г (0,02 моля) N-(*о*-(*о'*-нитро)-дифенилил)-карбазола с раствором 49,5 г (0,22 моля) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 110 мл ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим HCl (¹⁵), перемешивалась при 50° до растворения исходного вещества. Избыток уксусной кислоты отогнан в вакууме, остаток промыт бензолом и обработан 20% KOH до сильно щелочной реакции. Полученный раствор экстрагирован эфиром. По удалении эфира получено 6,67 г (96% от теоретического) бесцветного кристаллического N-(*о*-(*о'*-амино)-дифенилил)-карбазола. Т. пл. $159,5-160,5^\circ$ (из спирта).

Найдено %: C 85,85; H 5,39; N 8,24
 $C_{24}H_{18}N_2$. Вычислено %: C 86,21; H 5,39; N 8,38

в) Ацетат бис-*о*, *о'*-дифениленаммония. Раствор 1,0 г (2,8 ммоль) N-(*о*-(*о'*-амино)-дифенилил)-карбазола в 13 мл 98% уксусной кислоты диазотирован при -20° насыщенным раствором 0,23 г (2,8 ммоль) нитрита натрия в воде. Через 20 мин. диазораствор прибавлен по каплям к 50 мл кипящей 10% серной кислоты, и полученный раствор нагрет до отрицательной реакции с β -нафтолом. По охлаждении раствор

* Получен по схеме: *о*-хлорнитробензол $\rightarrow$ *о*,*о'*-динитродифенил (¹³) $\rightarrow$ *о'*-нитро-*о*-аминодифенил (¹⁴) $\rightarrow$ *о'*-иод-*о*-нитродифенил (¹⁵).

Таблица 3

Соли бис-*o*, *o'*-дифениленаммония

Анион соли	Выход, %	Т. разл., °C	С, %		Н, %		N, %	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	най-дено	вычислено
BF ₄ ⁻	48	278—279 ^а	71,05	71,14	3,97	3,97	3,89	3,46
J ⁻	42	289—289,5 ^б	64,79	64,73	3,76	3,62	—	—
HgJ ₂ ⁻	58	208—209 ^в	31,08	31,39	2,00	1,92	—	—
PtCl ₄ ⁻	64	247—248 ^г	54,32	54,25	3,28	3,22	2,65	2,63

^а По данным (*), соль содержит 1 молекулу кристаллизационной воды и имеет т. пл. 280—282°.

^б По данным (*), т. пл. 285—288°. ^в Соль кристаллизуется с 1 молекулой воды; по данным (*), безводная соль имеет т. пл. 206—208°. ^г Кристаллизуется с 1 молекулой воды.

образовавшегося ацетата бис-*o*, *o'*-дифениленаммония обработан эфиром и использован для осаждения трудно растворимых в воде солей этого катиона, приведенных в табл. 3.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 II 1971

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, ДАН, **125**, 330 (1959).
² А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, А. В. Гриб, ДАН, **117**, 626 (1963); А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая и др., ДАН, **174**, 856 (1967). ³ D. Hellwinkel, H. Seifert, Chem. Commun., № 24, 1683 (1968). ⁴ А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 213. ⁵ E. D. Hughes, D. J. Whittingham, J. Chem. Soc., **1960**, 809. ⁶ S. Sadomska, H. Decker, Ber., **36**, 2487 (1903).
⁷ G. Wittig, G. Steinhoff, Lieb. Ann., **676**, 21 (1964). ⁸ P. Zumann, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **15**, 1107 (1950). ⁹ L. Horner, A. Mentrup, Lieb. Ann., **646**, 49 (1961). ¹⁰ G. Goldschmidt, Monatsh. d. Chem., **28**, 1067 (1907).
¹¹ D. Hellwinkel, Angew. Chem., **78**, 985 (1966); Ber., **102**, 528 (1969). ¹² H. Gilman, H. L. Yablunsky, J. Am. Chem. Soc., **63**, 949 (1941). ¹³ Синтезы органич. препаратов, ИЛ, 1952, сборн. 3, стр. 216. ¹⁴ D. Purdie, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2276 (1941); J. A. Cade, A. Pilbeam, J. Chem. Soc., **1964**, 114. ¹⁵ L. Mascarelli, Gazz. Chim. Ital., **61**, 782 (1931); Chem. Abstr., **24**, 2671 (1931); А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 647.