

УДК 547:546.87

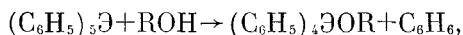
ХИМИЯ

Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, Н. А. ОСАНОВА, В. В. ШАРУТИН

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕНТАФЕНИЛВИСМУТА

Г. Виттиг с сотрудниками показали ⁽¹⁾, что пентафенилвисмут по своей неустойчивости отличается от своих аналогов фосфора и сурьмы. Мы, в свою очередь, убедились, что при хранении в темноте без доступа воздуха пентафенилвисмут, который был получен по методике Г. Виттига, уже через сутки разлагался с выделением трифенилвисмута, бензола и дифенила, что не наблюдается для пентафенилфосфора и пентафенилсурьмы. Поэтому было интересно сопоставить некоторые свойства пентафенилвисмута (ПФВ) с его аналогами — пентафенилфосфором (ПФФ) и пентафенилсурьмой (ПФС).

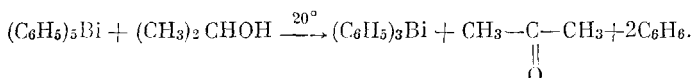
Нами было исследовано ранее ⁽²⁻⁴⁾ взаимодействие спиртов с ПФФ и ПФС, которое проходит по схеме:



где $\Xi = P$; $R = CH_3$, $CH(CH_3)_2$, $CH_2C_6H_5$, C_6H_5 ; $\Xi = Sb$; $R = CH(CH_3)_2$, $CH_2C_6H_5$, C_6H_5 .

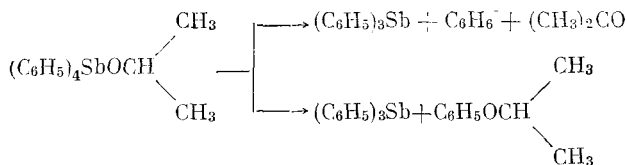
Все полученные алкокси- и ароксипроизводные имеют т. пл. $> 100^\circ$ и чувствительны к влаге воздуха. Исключение составляют $(C_6H_5)_4POC_6H_5$, $(C_6H_5)_4SbOC_6H_5$ и $(C_6H_5)_4SbOCH_2C_6H_5$, которые более устойчивы к гидролизу.

При попытке получить аналогичные соединения с ПФВ оказалось, что реакции проходят с понижением валентности центрального атома по уравнению:



В продуктах реакций во всех случаях количественно были выделены трифенилвисмут, соответствующие карбонильные соединения и бензол, выход которого составляет 2 моля на 1 моль исходного ПФВ. Вероятно, реакции ПФВ с указанными спиртами проходят через образование алкоксипроизводных, которые при комнатной температуре распадаются.

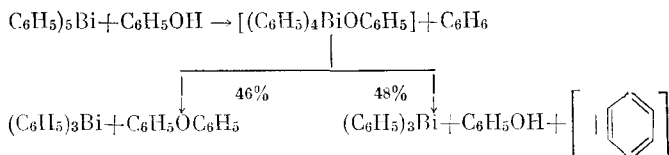
Как известно ⁽⁴⁾, распад алкоксипроизводных пентавалентной сурьмы (200°) проходит по двум возможным направлениям:



Алкоксипроизводные висмута распадаются значительно легче, подобно производным сурьмы, только по первому направлению.

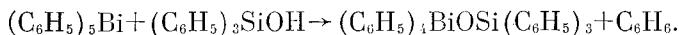
Взаимодействие с фенолом проходит более сложно. В продуктах реакции найдены количественно бензол, трифенилвисмут (90%), дифениловый эфир (46%), фенол (48%) и смолистые продукты. Отсюда можно предположить, что феноксипроизводное висмута распадается по двум направле-

ниями:



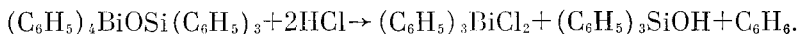
Здесь уже по распаду наблюдается некоторая аналогия с производным фосфора. Второе направление для фосфора является основным.

По реакции ПФВ с силанолом было получено $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$:



В отличие от остальных производных, данное соединение оказалось стабильным — кристаллы с т. пл. 145° .

При действии спиртового раствора HCl силоксипроизводное разлагается по уравнению:

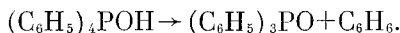


Гидролиз ПФВ нами исследован во влажном пиридине, как это было сделано для ПФФ и ПФС.

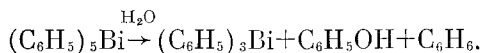
Было установлено, что во влажном пиридине ⁽²⁾, ПФФ и ПФС гидролизуются до $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ЭОН}$:



В случае $\text{Э}=\text{P}$, соединение неустойчиво, распадается по уравнению:



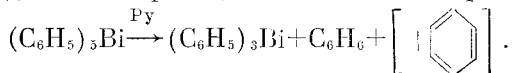
В отличие от производных фосфора и сурьмы, реакция для ПФВ пошла следующим образом:



Бензол был выделен количественно, фенол на 80% и трифенилвисмут на 95%. Вероятно, образующийся в реакции $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BiOH}$ при комнатной температуре разлагается с образованием трифенилвисмута и фенола



В сухом пиридине ПФВ распадается весьма быстро по уравнению:



В продуктах реакции были выделены трифенилвисмут почти количественно и бензол — больше 100%, а также смолистые продукты за счет промежуточно получающегося дегидробензола.

Здесь опять имеется отличие ПФВ от его аналогов: ПФФ при комнатной температуре в пиридине распадается с образованием Р-фенилфениленфосфина ⁽³⁾, а ПФС в этих условиях остается совершенно стабильной.

Поступило
26 VIII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Wittig, K. Clanß, Lieb. Ann., B. 578, 136 (1952). ² Г. А. Разуваев, Н. А. Осанова, Н. К. Григорьева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2234. ³ G. A. Razuvaev, N. A. Osanova, J. Org. Chem., v. 38, 78 (1972). ⁴ G. A. Razuvaev, N. A. Osanova et al., J. Org. Chem., in press. ⁵ Г. А. Разуваев, Н. А. Осанова, ДАН, т. 104, 552 (1955).