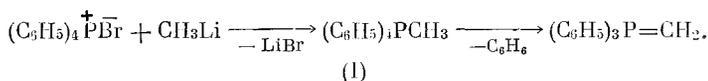


УДК 547.242+542.957

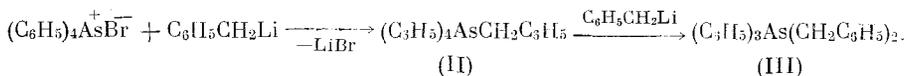
ХИМИЯ

В. В. МИКУЛЬШИНА, Ник. А. НЕСМЕЯНОВ, академик О. А. РЕУТОВ  
РЕАКЦИИ СОЛЕЙ АРСОНИЯ С ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИМИ  
СОЕДИНЕНИЯМИ

Ранее мы сообщали, что трифениларсинбензилиден, получаемый из подистого бензилтрифениларсония действием фениллития, разлагается при кипячении его бензольного раствора на трифениларсин и стильбен<sup>(1)</sup>. По-видимому, исходная соль арсония играет роль катализатора: она алкилирует илид и регенерируется при завершении цикла реакции. Для того чтобы избежать присутствия исходной соли арсония, казалось бы, достаточно взять избыток основания или получить илид совсем другим путем. Однако даже при двухкратном избытке фениллития часть соли арсония возвращается неизменной. Нам представлялось, что трифениларсинбензилиден можно получить в результате взаимодействия бензиллития с бромистым тетрафениларсонием, поскольку известно, что из алкилтетрафенилфосфоранов образуются илиды фосфора<sup>(2-4)</sup>. Например, в результате реакции соли тетрафенилфосфония с метиллитием получается трифенилфосфинметилен<sup>(2)</sup>, причем промежуточно образуется соединение пентаковалентного фосфора (I):

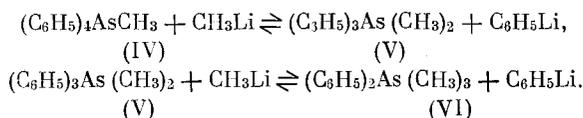


После добавления 1,5—2-кратного избытка бензиллития к взвеси бромистого тетрафениларсония в тетрагидрофуране и последующего часового кипячения раствора среди продуктов реакции присутствовали дифенилметан, 1,2-дифенилэтан и дифенил примерно в равном соотношении, что установлено с помощью г.ж.х. и спектров п.м.р. (получается около 0,21 г смеси этих углеводородов из 2,1 г исходной соли арсония). Кроме того, в этой реакции получают трифениларсин (80%) и бензол (в продуктах реакции отсутствует стильбен). Образование указанных продуктов вряд ли можно объяснить разложением илида. Скорее всего, первоначально образуется бензилтетрафенилмышьяк (II), который позднее и распадается, а при действии бензиллития заменяет один из фенильных радикалов на бензильный с образованием соединения III. Диспропорционирование и замена радикалов в соединениях пентаковалентных элементов 5-й группы изучено в ряде работ<sup>(4-7)</sup> в основном на примере сурьмяноорганических соединений. Этот обмен радикалами происходит, по-видимому, через ат-комплексы, в которых гетероатом шестивалентен

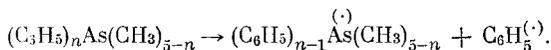


Что касается термического разложения, то оно известно для пентаметилмышьяка, который распадается<sup>(8)</sup> при 0—20° на триметиларсин и этан в растворе, и для пентафенилмышьяка, распадающегося на трифениларсин и дифенил при 140° без растворителя<sup>(9, 10)</sup>. Предполагается, что последняя реакция осуществляется одновременно по двум механизмам — внутримолекулярному и свободнорадикальному<sup>(10)</sup>.

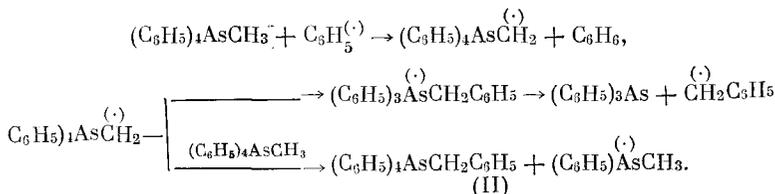
При реакции бромистого тетрафениларсония с избытком метиллития илид тоже, по-видимому, не образуется, иначе в продуктах разложения должен был бы присутствовать этилен (этилен образуется при распаде триметиларсинметилена <sup>(11)</sup>). Единственным газообразным продуктом реакции является метан. Кроме того, в реакционной смеси доказано присутствие триметиларсина (выход около 20% при 4-кратном избытке метиллития), диметилфениларсина и метилдифениларсина и трифениларсина, а кроме того бензола, дифенила, дифенилметана и 1,2-дифенилэтана. Мы предполагаем, что прежде всего происходит быстрый обмен радикалами между промежуточно образующимся соединением IV и метиллитием через ат-комплексы



Можно предположить, что соединения типа II, III и IV — VI распадаются с образованием свободных радикалов. Например:



Свободные радикалы (фенилы или метилы) вырывают атом водорода из соединений IV — VI, а образующиеся радикалы либо перегруппировываются, либо отщепляют фенил от другой молекулы



Далее из бензилтетрафенилмышьяка (II) при диспропорционировании может образоваться соединение III. Эти соединения могут распадаться либо свободнорадикально, либо внутримолекулярно. Возможно, оба процесса накладываются друг на друга — об этом пока трудно судить. Во всяком случае, свободнорадикальный распад, по-видимому, играет существенную роль в приведенных реакциях, иначе трудно было бы объяснить образование указанных углеводородов в последнем случае.

Мы изучили также действие бутиллития на подкислый бензилтрифениларсоний и установили, что после нагревания реакционной смеси в бензоле (4—6 час.) главными продуктами реакции являются трифениларсин и транс-стильбен (выход около 70%), причем 10—15% исходной соли возвращаются без изменения, если даже брать двукратный избыток бутиллития. Наряду с этим образуются заметные количества дифенила, дифенилметана и 1,2-дифенилэтана, а также бутилдифениларсин и дибутилфениларсин. Присутствие в реакционной смеси перечисленных углеводородов и арсинов, а также тот факт что трифениларсин не обменивает фенилов при взаимодействии с бутиллитием <sup>(12)</sup>, позволяет предположить, что параллельно осуществляются две различные реакции: а) под действием бутиллития происходит образование илида — это главное направление реакции (илид же при нагревании распадается с образованием стильбена и трифениларсина, как о том было сказано в начале статьи); б) образуется бутилбензилтрифенилмышьяк, который диспропорционируется и разлагается подобно соединениям II и IV.

Важно отметить, что при действии алкиллития на бензилтрифенилфосфониевую соль не происходит обмена радикалов, а образуется только ожидаемый илид <sup>(13)</sup>.

Итак, соединения пентавалентного мышьяка не разлагаются на углеводород и илид в отличие от аналогичных соединений фосфора. Вместо этого они претерпевают более сложные изменения. Это связано, по-видимому, главным образом с энергетической невыгодностью илидов мышьяка.

Все опыты проведены в токе сухого чистого аргона в абсолютных растворителях. Условия хроматографического анализа: прибор ХРОМ-3, детектор — катарометр, газ-носитель — гелий. Для анализа смеси высококипящих углеводородов и арсинов использована стальная колонка длиной 2 м — 5% силикона эластомера Е-301 на хромосорбе W 60—80 или стальная колонка длиной 1,3 м — 4% адипата полиэтиленгликоля на рисорбе 60—80. Для анализа газообразных продуктов была использована стальная колонка длиной 5 м — окись алюминия и стеклянная колонка 1,5 м — молекулярные сита 5А.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
7 II 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. А. Несмеянов, В. В. Правдина, О. А. Реутов, Журн. орг. хим., 3, 598 (1967). <sup>2</sup> D. Seyferth, W. B. Hughes, J. K. Heeren, J. Am. Chem. Soc., 87, 3767 (1965). <sup>3</sup> E. E. Schwiezer, C. J. Berninger, J. G. Thompson, J. Org. Chem., 33, 336 (1968). <sup>4</sup> M. Schlosser, T. Kadibelban, G. Steinhoff, Ann., 743, 25 (1971). <sup>5</sup> H. A. Meinema, J. G. Noltes, J. Organomet. Chem., 22, 653 (1970). <sup>6</sup> D. Hellwinkel, M. Bach, J. Organomet. Chem., 28, 349 (1971). <sup>7</sup> G. Doleshall, Nic. A. Nesmeyanov, O. A. Reutov, J. Organomet. Chem., 30, 369 (1971). <sup>8</sup> G. Wittig, K. Forssell, Acta chem. scand., 7, 1293 (1953). <sup>9</sup> G. Wittig, K. Clauss, Ann., 577, 26 (1952). <sup>10</sup> Г. А. Разуваев, Н. А. Осанова, ДАН, 104, 552 (1955). <sup>11</sup> H. Schmidbauer, J. Weidlein, K.-H. Mitschke, Chem. Ber., 102, 4136 (1969). <sup>12</sup> H. Gilman, C. G. Stuckwisch, J. Am. Chem. Soc., 63, 3532 (1941). <sup>13</sup> D. Seyferth, W. B. Hughes, J. K. Heeren, J. Am. Chem. Soc., 87, 2845 (1965).