

УДК 547.242

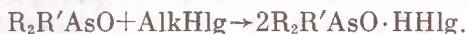
ХИМИЯ

Ю. Ф. ГАТИЛОВ, Б. Е. АБАЛОНИН, З. М. ИЗМАЙЛОВА

О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ОКИСЕЙ ТРЕТИЧНЫХ АРСИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ

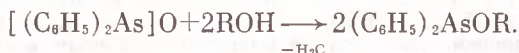
(Представлено академиком Г. А. Разуваяевым 14 I 1974)

Неоднократные попытки осуществления в ряду производных трехвалентного мышьяка реакции, аналогичной известной в химии фосфора перегруппировке Арбузова (¹), до сих пор оставались безуспешными (²). С другой стороны, в литературе давно отмечались факты, свидетельствовавшие о возможности обратного превращения (³⁻⁵). Более подробно эти превращения исследованы на примерах эфиров алкиларсоновых кислот (⁶) и сульфидов третичных арсинов (⁷⁻⁹). Что же касается окисей третичных арсинов, то вопрос о получении из них эфиров арсинистых кислот оставался в стороне. вероятно, в связи с низкими выходами продуктов изомеризации, полученными при пиролизе окисей (¹⁰), а также из-за неожиданного направления реакции при участии галогеналкилов (¹¹⁻¹⁴)

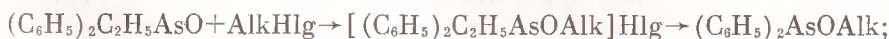


Лишь недавно одному из нас (¹⁵) удалось показать, что при взаимодействии окиси диэтилфениларсина с галогеналкилами могут выделяться соответствующие эфиры этилфениларсинистой кислоты с выходами до 70%. В развитие этих работ представлялось интересным изучить аналогичные превращения окисей этилдифенил- и трифениларсина и с учетом полученных данных попытаться объяснить некоторые особенности этой реакции.

Изучение взаимодействия окиси этилдифениларсина с галогеналкилами проводилось в условиях, описанных ранее (¹⁵). Как видно из представленных данных (табл. 1), в результате реакции во всех случаях были выделены в качестве основных продуктов соответствующие эфиры дифениларсинистой кислоты. Те же эфиры получали независимым путем по реакции:



Сопоставление констант и и.-к. спектров соответствующих эфиров, полученных в ходе перегруппировки и встречным синтезом, свидетельствует об идентичности продуктов. Кроме эфиров, при перегруппировке окиси, выделялись некоторые количества вторичного галогензамещенного арсина, образование которого, вероятно, объясняется разложением параллельно образующихся солей оксарсония (¹⁶⁻¹⁸):



Превращения окиси трифениларсина под действием галогенпроизводных казалось наиболее интересным осуществить на примерах соединений, в которых атом галогена был бы активирован находящейся в α -положении по отношению к галогену электроноакцепторной группой. Действи-

Продукты превращения $(C_6H_5)_3AsX$ окиси этилдифениларсина
под действием галогеналкилов — $RHlg$

№№ п. п.	R	Hlg	X	Выход, %	Т. кип., °С, мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Най- дено As, %	Формула	Вычисл. As, %
1	CH ₃	J	OCH ₃	50,1	175—178/27	1,6070	1,2721	28,20	C ₁₃ H ₁₃ AsO	28,84
		J	J	20,5	Т. пл. 37—39 ^a	—	—	24,57	C ₁₂ H ₁₀ AsJ	24,06
2	C ₂ H ₅	Br	OC ₂ H ₅	55,3	160/10 ^b	1,6016	1,2597	27,61	C ₁₄ H ₁₅ AsO	27,37
		Br	Br	11,1	Т. пл. 55—56 ^b	—	—	24,23	C ₁₂ H ₁₀ AsBr	24,27
3	C ₃ H ₇	Br	OC ₃ H ₇	57,3	167—170/12 ^г	1,6000	1,2300	26,56	C ₁₅ H ₁₇ AsO	26,04
		Br	Br	18,5	Т. пл. 55—56	—	—	24,25	C ₁₂ H ₁₀ AsBr	24,27
4	C ₃ H ₇	J	OC ₃ H ₇	62,7	170—172/12	1,5952	1,2286	26,48	C ₁₅ H ₁₇ AsO	26,04
		J	J	12,1	Т. пл. 37—39	—	—	24,49	C ₁₂ H ₁₀ AsJ	24,06
5	C ₃ H ₉	Br	OC ₄ H ₉	65,1	157—159/3	1,5880	1,2023	24,47	C ₁₆ H ₁₉ AsO	24,83
		Br	Br	5,1	Т. пл. 56	—	—	24,19	C ₁₂ H ₁₀ AsBr	24,27

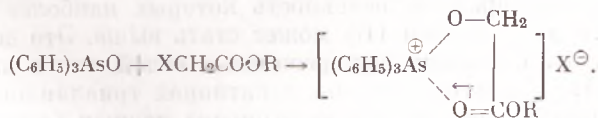
^a 37—39° (22); ^b Т. кип. 165,5—167°, n_D^{16} 1,6025, d_4^0 1,2764 (23); ^в 55° (22); ^г Т. кип. 174—175° 10—13, n_D^{17} 1,5923, d_4^0 1,2434 (23).

Таблица 2

Условия и продукты взаимодействия $(C_6H_5)_3AsO$ с XCH_2Z

№№ п. п.	X	Z	Соотнош. реактивов	Т, °С	Про- долж., час	Продукты	Выход, %	Т. пл., °С
1	Cl	COOCH ₃	1 : 27	100	11	$[(C_6H_5)_3AsOH]Cl$	34,0	172
2	Cl	COOC ₂ H ₅	1 : 5	125	12	$[(C_6H_5)_3AsOH]Cl$	32,0	174
3	Br	COOC ₂ H ₅	1 : 6	100	1	$[(C_6H_5)_3AsOH]Br$	9,0	166
4	J	COOC ₂ H ₅	1 : 2	80	3	$[(C_6H_5)_3AsOH]J$	12,5	159
						$[(C_6H_5)_3AsO]_2HJ_3$	29,5	118
5	J	COOC ₂ H ₅	1 : 7	100	1	$[(C_6H_5)_3AsO]_2HJ_3$	96,0	119
6	Cl	CN	1 : 3	77	2	$[(C_6H_5)_3AsOH]Cl$	27,0	172
7	Cl	COOCH ₃	1 : 10	100	1	$[(C_6H_5)_3AsOH]Cl$	34,0	173

тельно, в случае, например, галогензамещенных эфиров уксусной кислоты можно было ожидать выделение солей алкоксиарсония, благодаря повышению их устойчивости в связи с понижением положительного заряда на атоме мышьяка:

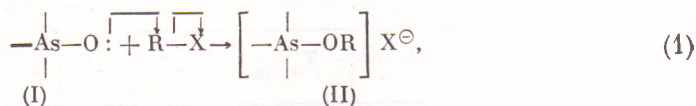


Однако, как видно из данных табл. 2, независимо от природы Z в XCH_2Z , нами в качестве продуктов реакции были выделены соответствующие соли оксиарсония. Образование продуктов состава $2(C_6H_5)_3AsO \cdot HHlg$ (табл. 2, № 5) является, вероятно, следствием взаимодействия соли оксиарсония со второй молекулой окиси, что подтверждалось нами выделением указанного продукта при кипячении в ацетоне эквимольных количеств этих реагентов:

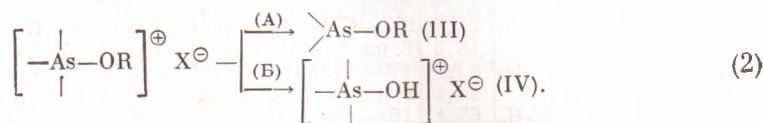


Таким образом, полученные результаты вместе с известными данными (10—15) позволяют предположить, что взаимодействие окисей третичных

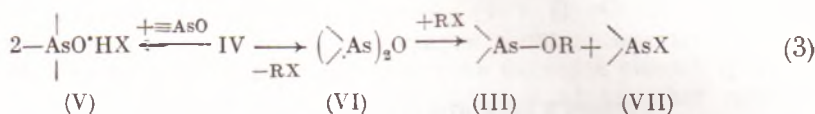
арсинов с галогеналкилами на первой стадии приводит к образованию алкоксиарсониевых солей



которые, в зависимости от условий реакции и характера окружения атома мышьяка, могут превращаться преимущественно по одному из двух направлений:



Образовавшиеся по реакции (Б) соли оксиарсония в свою очередь способны превращаться с выделением целого ряда продуктов



Столь сложный характер превращения окисей третичных арсинов под действием галогеналкилов объясняется, на наш взгляд, тем, что образующийся в качестве промежуточного продукта катион алкоксиарсония (II) отличается повышенной реакционной способностью по отношению к нуклеофильным реагентам. В случае, когда в качестве нуклеофила выступает галоген-анион, реализуется направление (А), в случае же, когда в качестве нуклеофила выступает вторая молекула окиси, процесс протекает в направлении (Б).

Соотношение направлений (А) и (Б), вероятно, находится в определенной зависимости от окружения атома мышьяка. Окиси диалкиларсинов⁽¹⁵⁾ и алкилдиариларсинов превращаются в основном в направлении (А), тогда как для окисей триарил-⁽¹²⁾ и триалкиларсинов^(14, 21, 22) преобладающим становится направление (Б). Такое течение реакции может быть объяснено, исходя из сведений об основности окисей третичных арсинов и электронном влиянии заместителей на заряд четырехкоординированного атома мышьяка. Действительно, учитывая увеличение основности окисей при замене фенильного остатка на алкил⁽¹⁹⁾, следует ожидать, что для окисей триалкиларсинов, основность которых наиболее высока, скорость реакции в направлении (Б) может стать выше. Это должно привести к выделению в основном оксиарсониевых солей, что и наблюдается в действительности. С другой стороны, в катионах триалкилоксиалкиларсония положительный заряд на атоме мышьяка должен быть ниже, чем в катионах, полученных из соответствующих окисей ариларсинов. Поэтому в этом случае должна снизиться вероятность атаки нуклеофилом углеродного атома при мышьяке. Тогда должна возрасти роль другого активного центра — углеводородного радикала эфирной группы. Другими словами, снизится скорость реакции в направлении (А), но возрастет роль превращений в направлении (Б).

Для окиси трифениларсина преимущественное реагирование в направлении (Б) объясняется, вероятно, более высокой прочностью As—C_{ар}-связи по сравнению с As—C_{алк}-связью, вследствие чего для нее направление (Б) оказывается предпочтительным.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Арбузов, Избр. тр., Изд. АН СССР, 1952.
- ² Г. Камай, Б. Д. Чернокальский, Реакции и методы исследования орг. соед., т. 13, М., 1964, стр. 19.
- ³ M. Crafts, C. R., v. 64, 702 (1867).
- ⁴ Я. Ф. Комиссаров, А. С. Сорокоумова, А. Я. Малеева, ДАН, т. 56, 51 (1947).
- ⁵ P. Cookson, F. Mann, J. Chem. Soc., 1949, 71.
- ⁶ Б. Д. Чернокальский, В. С. Гамаюрова, Г. Камай, ДАН, т. 166, 144 (1966).
- ⁷ Ю. Ф. Гагилов, Г. Камай, Р. Р. Шагидуллин, ЖОХ, т. 36, 1670 (1966).
- ⁸ Ю. Ф. Гагилов, Г. Камай, Л. Б. Ионов, ЖОХ, т. 37, 1904 (1967).
- ⁹ Ю. Ф. Гагилов, М. Г. Краличкина, ЖОХ, т. 39, 2473 (1969).
- ¹⁰ Г. Камай, Б. Д. Чернокальский, ДАН, т. 128, 299 (1959).
- ¹¹ Г. Камай, Б. Д. Чернокальский, Л. А. Воробьева, ДАН, т. 145, 328 (1962).
- ¹² Б. Д. Чернокальский, Р. Б. Байрамов и др., ЖОХ, т. 39, 618 (1969).
- ¹³ Б. Д. Чернокальский, А. С. Гельфонд, Г. Камай, ЖОХ, т. 40, 151 (1970).
- ¹⁴ Б. Д. Чернокальский, Л. А. Воробьева, ЖОХ, т. 42, 2452 (1972).
- ¹⁵ Ю. Ф. Гагилов, М. Г. Краличкина, ЖОХ, т. 42, 538 (1972).
- ¹⁶ J. Dahlemann, Z. Anvtenat, Ann., v. 729, 1 (1969).
- ¹⁷ Steinkopf, Schwen, Ber., v. 54, 2802 (1921).
- ¹⁸ Ю. Ф. Гагилов, Б. Е. Абалонин, З. М. Измайлова, В сборн. Некоторые аспекты стереохимии органических производных мышьяка. Уч. зап. Казанск. пед. инст. в. 123, 1973, стр. 58.
- ¹⁹ Б. Д. Чернокальский, А. С. Гельфонд, Г. Камай, ЖОХ, т. 38, 2108 (1968).
- ²⁰ Ю. Ф. Гагилов, В. А. Перов, ЖОХ, т. 43, 1135 (1973).
- ²¹ Ю. Ф. Гагилов, В. А. Перов, ЖОХ, т. 43, 1138 (1973).
- ²² N. R. Cullen, J. Trotter, Canad. J. Chem., v. 39, 2602 (1961).
- ²³ Г. Х. Камай, М. В. Зороастрова, ЖОХ, т. 10, 921 (1940).