

УДК 547.242

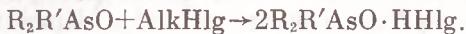
ХИМИЯ

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

О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ОКИСЕЙ ТРЕТИЧНЫХ АРСИНОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ

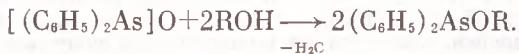
(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 14 I 1974)

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 алкиларсоповых кислот (⁶) и сульфидов третичных арсинов (⁷⁻⁹). Что же касается окисей третичных арсинов, то вопрос о получении из них эфиров арсиностых 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)

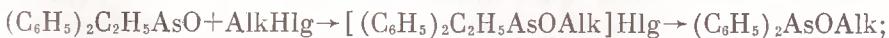


Лишь недавно одному из нас (¹⁵) удалось показать, что при взаимодействии окиси диэтилфениларсина с галогеналкилами могут выделяться соответствующие эфиры этилфениларсиностой кислоты с выходами до 70 %. В развитие этих работ представлялось интересным изучить аналогичные превращения окисей этилдифенил- 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 дифениларсиностой 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 оксиарсония (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-

Таблица 1

Продукты превращения $(C_6H_5)_2AsX$ окиси этилдифениларсина под действием галогеналкилов — $RHlg$

№ № п.п.	R	Hlg	X	Выход, %	T, кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено As, %	Формула	Вычисл. As, %
1	CH_3	J	OC_2H_5	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	—	—	21,57	$C_{12}H_{10}AsJ$	21,06
2	C_2H_5	Bр	OC_2H_5	55,3	160/10 ^b	1,6016	1,2507	27,61	$C_{14}H_{15}AsO$	27,37
		Bр	Br	11,1	Т. пл. 55—56 ^b	—	—	24,23	$C_{12}H_{10}AsBr$	24,27
3	C_3H_7	Br	OC_3H_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_3H_7	J	OC_3H_7	62,7	170—172/42	1,5952	1,2286	26,48	$C_{15}H_{17}AsO$	26,04
		J	Br	12,1	Г. пл. 37—39	—	—	21,49	$C_{12}H_{10}AsJ$	21,06
5	C_3H_9	Bр	OC_3H_9	65,1	157—159/3	1,5880	1,2023	24,47	$C_{16}H_{19}AsO$	24,83
		Bр	Br	5,1	Т. пл. 56	—	—	24,19	$C_{12}H_{10}AsBr$	24,27

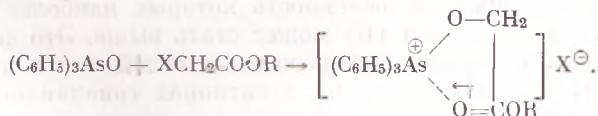
^a 37—39°⁽²²⁾; ^b т. кип. 165,5—167°, n_D^{16} 1,6025, d_0^0 1,2764 (²³); ^b 55° (²²); ^Г т. кип. 174—175°^a 10—13, n_D^{17} 1,5923, d_0^0 1,2434 (²³).

Таблица 2

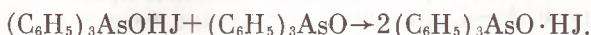
Условия и продукты взаимодействия $(C_6H_5)_3AsO$ с XCH_2Z

№ № п.п.	X	Z	Соотнош. реагентов	T, °C	Про- долж., час	Продукты	Выход, %	T. пл., °C
1	Cl	$COOCH_3$	1 : 27	100	11	$[(C_6H_5)_3AsOH]Cl$	34,0	172
2	Cl	$COOC_2H_5$	1 : 5	125	12	$[(C_6H_5)_3AsOH]Cl$	32,0	174
3	Br	$COOC_2H_5$	1 : 6	100	1	$[(C_6H_5)_3AsOH]Br$	9,0	166
4	J	$COOC_2H_5$	1 : 2	80	3	$[(C_6H_5)_3AsOH]J$	12,5	159
5	J	$COOC_2H_5$	1 : 7	100	1	$[(C_6H_5)_3AsO]_2HJ_3$	29,5	118
6	Cl	CN	1 : 3	77	2	$[(C_6H_5)_3AsO]_2HJ_3$	96,0	119
7	Cl	$COOCH_3$	1 : 10	100	1	$[(C_6H_5)_3AsOH]Cl$	27,0	172
							34,0	173

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

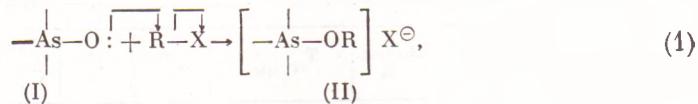


Однако, как видно из данных табл. 2, независимо от природы Z в XCH_2Z , нами в качестве продуктов реакции были выделены соответствующие соли оксиарсония. Образование продуктов состава $2(C_6H_5)_3AsO \cdot HNg$ (табл. 2, № 5) является, вероятно, следствием взаимодействия соли оксиарсония со второй молекулой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

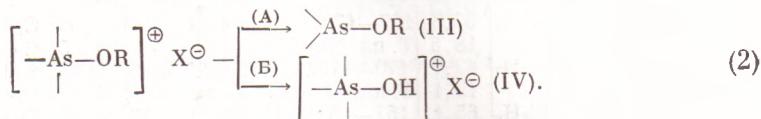


Таким образом, полученные результаты вместе с известными данными (^{10—15}) позволяют предположить, что взаимодействие окисей третичных

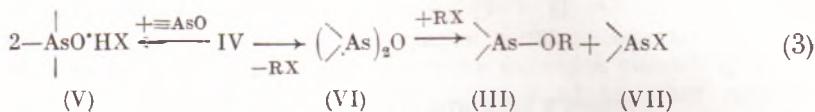
арсинов с галогеналкилами на первой стадии приводит к образованию аллоксиарсониевых солей



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 аллоксиарсония (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 диалкиларил (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_{Ar}-связи по сравнению с As-C_{Alk}-связью, вследствие чего для нее направление (Б) оказывается предпочтительным.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. E. 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. Сорокуомова, 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. Гатилов, Г. Камай, Р. Р. Шагидуллин, ЖОХ, т. 36, 1670 (1966). ⁸ Ю. Ф. Гатилов, Г. Камай, Л. Б. Ионов, ЖОХ, т. 37, 1904 (1967). ⁹ Ю. Ф. Гатилов, 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. Гатилов, М. Г. Краличкина, ЖОХ, т. 42, 538 (1972). ¹⁶ J. Dahlemann, Z. Auftenat, Ann., v. 729, 1 (1969). ¹⁷ Steinkopf, Schwen, Вег., v. 54, 2802 (1921). ¹⁸ Ю. Ф. Гатилов, 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. Гатилов, В. А. Перов, ЖОХ, т. 43, 1135 (1973). ²¹ Ю. Ф. Гатилов, 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).