

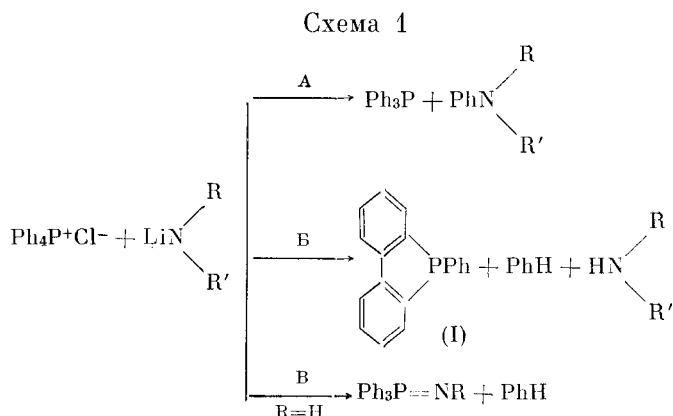
УДК 542.957.1:546.34'171.2:547.558.2

ХИМИЯ

О. А. РЕБРОВА, В. В. МИКУЛЬШИНА, Ник. А. НЕСМЕЯНОВ,
академик О. А. РЕУТОВ

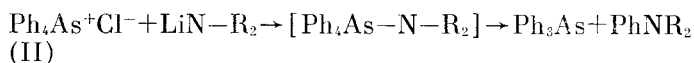
РЕАКЦИИ АЛКИЛАМИДОВ ЛИТИЯ И ДИАЛКИЛАМИДОВ ЛИТИЯ С ХЛОРИСТЫМ ТЕТРАФЕНИЛАРСОНИЕМ

Недавно мы показали (¹), что реакции хлорида тетрафенилфосфония с алкиламидами лития в эфире или ТГФ протекают в трех направлениях в зависимости от характера заместителей при атоме азота. Если последние достаточно объемисты (диэтиламид, 2,6-диметилпиперидид, трет.-бутиламид лития), то осуществляется только путь Б, если же их объем меньше, то либо идут реакции А и Б одновременно (вторичные амины), либо только В (первичные амины*, кроме трет.-бутиламида лития).



В настоящей работе мы изучили аналогичные реакции хлорида тетрафениларсония в тех же растворителях **. Оказалось, что циклический арсин, подобный I, не образуется, но происходит фенилирование амида, т. е. протекает реакция типа А. Промежуточно, вероятно, образуется соединение пентакоординационного мышьяка. Выходы продуктов реакции приведены в табл. 1.

Схема 2



* В данной работе мы показали, что метиламид, этиламид и изопропиламид лития реагируют с хлоридом тетрафенилфосфония по пути В, образуя N-алкилтрифенилфосфинимины (см. табл. 1).

** В письме редактору (²) мы сообщали, что при взаимодействии II и диалкиламида лития в бензоле или толуоле в присутствии [(CH₃)₂N]₃PO образуются трифениларсин, N,N-диалкиланилин, а также бензол и продукты свободно-радикального взаимодействия с растворителем. В отсутствие [(CH₃)₂N]₃PO этих последних продуктов не образуется.

Продукты взаимодействия $\text{Ph}_4\text{As}^+\text{Cl}^-$ и $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$ с замещенными амидами лития
(растворитель — смесь тетрагидрофурана и эфира, 20°)

№ реакции	Реагенты R ₂ NLi	Соотношение реагентов	Время проведения реакции, час	Продукты реакций, выход, %			
				Ph ₃ As	PhNR ₂	PhN	прочие продукты
Ph ₄ As+Cl ⁻							
1	(CH ₃) ₂ NLi	1:2	0,5	71	78	21	—
		1:3	2	56	83	41	—
		1:5	0,5	68	100	70	—
2	(CH ₂) ₅ NLi	1:3	1	86	84	3	—
		1:10	1,5	72	85	14	—
3	O(CH ₂ CH ₂) ₂ NLi	1:3	0,25	100	100	—	—
		1:10	0,25	100	100	—	—
4	(C ₂ H ₅) ₂ Ni	1:3	0,25	75	52	10	—
		1:10	0,25	88	76	5	—
5	CH ₂ [CH ₂ CH(CH ₃)] ₂ NLi	1:3	0,1	79	60	20	—
6	(CH ₃) ₃ CNHLi	1:3	0,25	100	100	—	—
7	<i>n</i> -C ₄ H ₉ NHLi	1:2	1	2	5	80	IVa70 ^a
		1:3	1	6	22	74	IVa60 ^a
		1:10	1	12	28	95	IVa60 ^a
8	<i>изо</i> -C ₃ H ₇ NHLi	1:2	1	Следы		80	IV660 ^b
Ph ₄ P+Cl ⁻							
9	CH ₃ NHLi	1:3	3	—	—	90	Ph ₃ P=NCH ₃ , 70 ^в
10	C ₂ H ₅ NHLi	1:3	1	—	—	90	Ph ₃ P=NC ₂ H ₅ , 70 ^г
11	<i>изо</i> -C ₃ H ₇ NHLi	1:3	1,5	—	—	95	Ph ₃ P=NC ₃ H _{7-изо} , 75 ^а

^а Выделен $\text{Ph}_3\text{As}+\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_4\text{H}_9$ -*н*Ж, т. пл. 172—3°. Найдено: C 53,18; H 5,22; N 2,45. Для $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{AsJN}$. Вычислено: C 53,21; H 5,20; N 2,69.

^б Выделен $\text{Ph}_3\text{As}+\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_7$ -*изо*Ж-, т. пл. 166—71°.

Найдено: C 52,13; H 5,20. Для $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{AsJN}$. Вычислено: C 52,28; H 4,99.

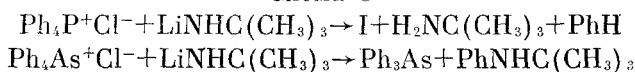
^в Выделен иодметилат $\text{Ph}_3\text{PN}^+(\text{CH}_3)_2\text{I}^-$, т. пл. 185°.

^г Выделен иодэтилат $\text{Ph}_3\text{PN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}^-$, т. пл. 174°.

^д Выделен иодметилат $\text{Ph}_3\text{PN}^+(\text{CN})_3\text{C}_3\text{H}_7$ -*изо*Ж-, т. пл. 211°.

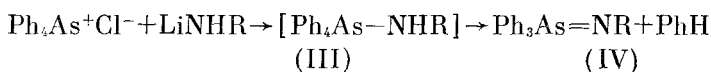
Такая разница может быть обусловлена более свободным расположением заместителей у мышьяка (атом большего радиуса), а возможно, и рядом других факторов. Характерна, например, реакция фосфониевой и арсониевой солей с трет.-бутиламидом лития.

Схема 3



В то же время другие первичные алкиламиды реагируют исключительно по пути В.

Схема 4



Итак, главными продуктами реакции вторичных амидов лития с хлоридом тетрафениларсония являются трифениларсин и N,N-диалкиларсин в соответствии со схемой 2. Образование промежуточного соединения со связью As—N подтверждается фактом образования N-алкилтрифениларсиниминов (IV) при взаимодействии II с изопропиламидом и *n*-бутиламидом лития. Арсинимин (IV) мог получиться только из соединения пента-

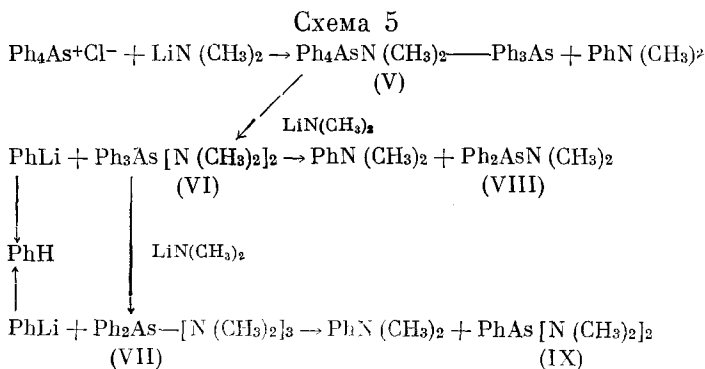
координационного мышьяка (III), от которого отщепляется молекула бензола, т. е. реакция протекает так же, как для соли тетрафенилфосфония (¹). В то же время эта реакция является первым примером образования соединения илидного типа из соединений пентаковалентного мышьяка (ср. (²)).

Кроме главных продуктов, почти во всех реакциях образуется заметное количество бензола (5—20%). Следует обратить внимание и на следующее: выходы трифениларсина и N,N-диалкиланилина в большинстве случаев не равны, т. е. не вполне соответствуют уравнению реакции 2. Эквимолекулярное образование основных продуктов наблюдается в двух случаях (№ 3 и № 6 в табл. 1), в которых продукты реакции образуются количественно, и можно утверждать, что реакция идет только в соответствии с уравнением 2. В случаях № 4 и № 5 выход трифениларсина (в мольных процентах) больше выхода N,N-диалкиланилина и притом примерно на количество образующегося бензола.

При взаимодействии соли тетрафениларсония с диметиламинидом лития (№ 1) наблюдаются следующие различия: а) количество трифениларсина меньше, чем N,N-диметиланилина, а бензола образуется довольно много (21%); б) с увеличением избытка диметиламида лития количество бензола резко возрастает; в) одновременно соотношение трифениларсина и N,N-диметиланилина меняется в пользу последнего.

Пиперидид лития (№ 2) занимает промежуточное положение между рассмотренными выше амидами лития.

Мы предполагаем, что образование бензола и наблюдаемые изменения в выходах основных продуктов вызваны побочными реакциями. Одной из них, наиболее характерной для диметиламида лития, имеющего наименьший эффективный объем*, является реакция обмена лигандов промежуточного соединения пентакоординационного мышьяка V с диметиламинидом лития, приводящая к образованию фениллития и нового соединения VI или при более глубоком обмене — фениллития и соединения VII (обмен лигандов, вероятно, может происходить и в промежуточно возникающем комплексе реагентов, скажем, КПЗ — об этом судить пока нельзя). В дальнейшем соединения VI и VII распадаются на N,N-диметиланилин и аминоарсины VIII и IX соответственно.



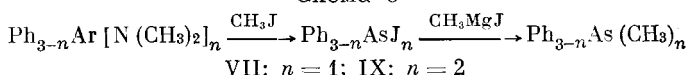
Такая схема объясняет а) образование бензола (за счет реакции фениллития со свободным амином); б) избыточное количество N,N-диметиланилина по сравнению с трифениларсином; в) влияние, которое оказывает избыток диметиламида лития на соотношение этих продуктов.

Для подтверждения предложенной схемы следовало показать присутствие в реакционной смеси аминоарсинов, VIII и IX, что непосредственно доказывало бы факт обмена лигандов. Для этой цели реакционную смесь последовательно обработали иодистым метилом (³) и метилмагнийиодидом.

* Это мы отмечали в (¹) при изучении реакций соли тетрафенилфосфония с амидами лития.

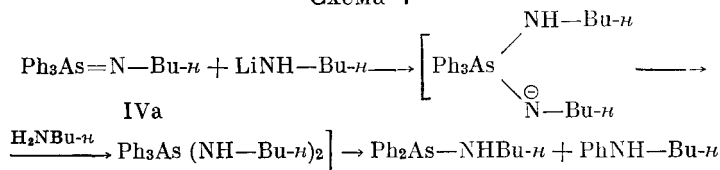
Проведенный затем г.ж.х. анализ продуктов подтвердил наличие метилдифениларсина и диметилфениларсина.

Схема 6



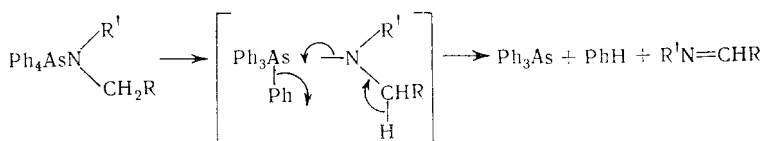
Как видно из данных табл. 1 (№ 7), в реакциях хлорида тетрафениларсония с *n*-бутиламидом лития наряду с основными продуктами — N — *n*-бутилтрифениларсинимином (IVa) и бензолом всегда образуются трифениларсин и N — *n*-бутиланилин, причем их выходы увеличиваются при использовании 3-х и 10-ти эквивалентов амида лития на эквивалент соли арсония. Мы доказали, что N — *n*-бутиланилин является продуктом взаимодействия IVa с *n*-бутиламидом лития. Для этого к соли арсония прибавили 2 эквивалента амида лития и после часового перемешивания убедились в наличии 90% бензола и лишь следов (<5%) N — *n*-бутиланилина. Затем прибавили еще 8 эквивалентов *n*-бутиламида лития и выход N-бутиланилина возрос до 30%. По-видимому, здесь идет следующая реакция:

Схема 7



В другом опыте на полученный, как описано выше, N — *n*-бутилтрифениларсинимин IVa действовали 10-ю эквивалентами диметиламида лития и наряду с обычными продуктами было найдено 40% N,N-диметиланилина.

Тот факт, что в реакциях № 2, № 4, № 5 (см. табл. 1) образуется заметное количество бензола, а выход трифениларсина выше, чем N,N-диалкиланилина, можно объяснить элиминированием β-водородного атома в соединении пентакоординационного мышьяка



Возможность внутримолекулярного разложения алкилбис-(2, 2'-бифенилен)-мышьяка с отрывом β-водородного атома была доказана Хеллвинкелем⁽⁶⁾ и недавно обсуждалась на примере алкокситетрафенилсурьмы⁽⁷⁾.

В пользу возможности β-элиминирования в наших реакциях свидетельствует результат взаимодействия тетрафениларсония с трет.-бутиламидом лития — количественное образование трифениларсина и N-трет.-бутиланилина (образованию бензола препятствует отсутствие β-водородных атомов в промежуточно образующемся N-трет.-бутиламинотетрафенилмышьяке).

Все реакции проводились в атмосфере сухого аргона в абсолютных растворителях. Методика проведения эксперимента, а также условия анализа продуктов реакций методом г.ж.х. описаны в⁽¹⁾.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Реброва, В. В. Миккульшина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 398.
² О. А. Реброва, В. В. Миккульшина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2398. ³ В. В. Миккульшина, Ник. А. Несмеянов, О. А. Реутов, ДАН, т. 205, № 596 (1972). ⁴ H. Zimmer, G. Singh, J. Org. Chem., v. 28, 483 (1963). ⁵ A. Tzschach, W. Lange, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 326, 280 (1964). ⁶ D. Hellwinkel, B. Knabe, Chem. Ber., B. 104, 1761 (1971). ⁷ G. A. Razuvaev, N. A. Osanova, J. Organometal. Chem., v. 38, 77 (1972).