

УДК 547.31.2; 547.452

**МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ  
АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА*****И. Н. Азербает, З. А. Абрамова и Ю. Г. Босьяков***

В обзоре систематизированы литературные данные относительно способов получения и некоторых физических и химических свойств ацетиленовых производных мышьяка.

Библиография — 46 наименований.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	1384
II. Методы синтеза . . . . .	1384
III. Химические свойства . . . . .	1395

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Хотя первые упоминания о получении ацетиленовых производных мышьяка относятся к 1921<sup>1</sup> и к 1923<sup>2</sup> годам, основные исследования в этой области выполнены за последние 10—15 лет. В настоящее время опубликованы достаточно полные обзоры<sup>3, 4</sup>, посвященные, однако, лишь  $\alpha$ -ацетиленовым производным мышьяка и охватывающие литературу до 1967 г.

В статье Дэвидсона и Генри<sup>3</sup> обсуждены методы получения элементоорганических ацетиленов III—V групп и рассмотрены химические свойства мышьякоорганических ацетиленов в сравнении с другими элементоорганическими соединениями. Кадью и Ходкевич<sup>4</sup>, кроме краткого обсуждения химических свойств, приводят частоты ИК-, ЯМР- и УФ-спектров некоторых мышьякоорганических ацетиленов.

В настоящем обзоре, первом в отечественной литературе по этой теме, сделана попытка систематизировать методы синтеза этинильных мышьякоорганических соединений и типы их химических превращений. При этом использованы данные работ, опубликованных до ноября 1973 г. и охватывающих мышьякоорганические ацетилены, в которых этинильные группы находятся как в  $\alpha$ -, так и в других положениях<sup>5-10</sup> по отношению к атому мышьяка.

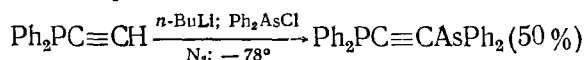
Продолжая традиции обзоров<sup>3, 4</sup>, авторы представили данные о способах получения и некоторых физических свойствах этих соединений (в том числе данные ИК-, УФ- и ЯМР-спектров) в виде сводных таблиц.

**II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА****1. Прямое и не прямое этинилирование  
мышьякоорганических соединений**

Наиболее распространенным методом получения мышьякоорганических ацетиленов (МОА) является взаимодействие мышьякоорганических галогенидов с этинильными производными металлов I, II и IV групп.

В отличие от синтезов в рядах карбоцепных и фосфорорганических ацетиленов, органоацетилениды Na и Li не нашли широкого применения в синтезе МОА. При этом оказалось, что проведение реакций в среде жидкого аммиака (способ 1а, см. табл. 1) гораздо менее эффективно, чем при использовании кислородсодержащих сольватирующих растворителей (способ 1б) — ТГФ<sup>10, 11</sup>, эфира<sup>12</sup>, смеси (2:1) ТГФ — бензол<sup>13</sup> для органоацетиленидов Na, эфира<sup>14, 15</sup> и ТГФ<sup>16</sup> — для органоацетиленидов Li, смеси (2:1) бензол — ТГФ при взаимодействии арилацетиленидов серебра с AsCl<sub>3</sub><sup>17</sup>. Как правило, синтезы МОА по способу 1б гладко протекают на холоду, хотя в некоторых случаях для завершения реакции требовалось нагревание<sup>12</sup>.

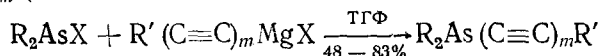
Исходя из дифенилэтинилфосфина, Карти и сотр.<sup>15</sup> получили дизамещенный ацетилен, содержащий атомы Р и As.



Основная масса МОА была синтезирована с использованием реактивов Июича (способ 2). Этот способ оказался наиболее удобным в preparativном отношении.

Соединения общей формулы R<sub>2</sub>AsC≡CR'<sup>10, 11, 18, 19</sup> получали в растворе ТГФ прибавлением дизамещенного галогенарсина к реактиву Июича при комнатной температуре. При R от C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> до n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> и R'=H требуется последующее нагревание<sup>18</sup>. В случае R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> или α-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> и R'=H<sup>10, 11</sup> реакция завершается за несколько минут. Диалкильные соединения<sup>10</sup> PhAs (C≡CR)<sub>2</sub>, где R=Me, Ph, и трис-этиларсины As (C≡CR)<sub>3</sub>, где R=H<sup>20</sup>, Me<sup>10</sup>, Ph<sup>13</sup> образуются с высокими выходами в сходных условиях.

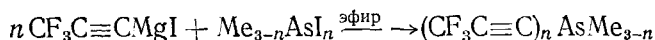
Синтезированы<sup>10</sup> полиацетиленовые производные типа R<sub>2</sub>As (C≡C)<sub>m</sub>R':



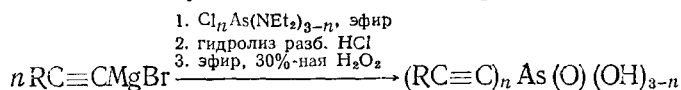
Для соединений с m=2 реакция проводилась при -5°; при m=3 необходимо снижать температуру реакции до -20°.

Диацетиленовые бисмышьяковые соединения R<sub>2</sub>AsC≡C—C≡C—AsR<sub>2</sub> (R=Et, Pr, i-Pr, n-Bu, i-Bu) получены взаимодействием диалкилиодарсинов с диацетиленовым реактивом Июича в эфире<sup>21</sup>. Аналогично<sup>8</sup> при использовании в качестве ацетиленового компонента BrMgC≡CMgBr синтезированы МОА общей формулы R<sub>2</sub>AsC≡CAsR<sub>2</sub>, где R=Pr, n-Bu, i-Bu, n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>17, 22</sup>. На примере R=Et, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, α-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> показано, что замена эфира на хлороформ способствует более полному протеканию реакции<sup>23</sup>.

Фторсодержащие МОА CF<sub>3</sub>C≡CAsMe<sub>2</sub> и (CF<sub>3</sub>C≡C)<sub>2</sub>AsMe были получены<sup>24</sup> с невысокими выходами по схеме (n=1, 2):



Синтез мышьякацетиленовых кислот C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>C≡CAs(O)(OH)<sub>2</sub> и (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>C≡C)<sub>2</sub>As(O)(OH) был осуществлен по общей методике<sup>25</sup> с использованием соответствующих аминалогенарсинов:



До сих пор были рассмотрены соединения, в которых атом мышьяка находится в α-положении по отношению к тройной связи. Бенз<sup>8</sup> синте-

Мышьякорганические ацетиленовые соединения

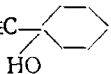
ТАБЛИЦА 1

№ пп	Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	[AR <sub>D</sub> ] <sub>As</sub>	$\nu$ , см <sup>-1</sup>		Способ получе- ния	Ссылки на ли- терату- ру
								C≡C	C≡CH		
	$R_2As(C\equiv C)_nR'$										
1	Et <sub>2</sub> AsC≡CH	32,7	—	133—133,5	1,4940	1,1430	11,19	2026 сл <sup>a</sup>	3280, 3300 с	2	18,34
2	( <i>n</i> -Pr) <sub>2</sub> AsC≡CH	40,8	—	66,5—67,5 (17)	1,4884	1,0850	11,15	2024 сл	3275, 3290 с	—	
								2030 сл <sup>b</sup>	3302 <sup>b</sup>	2	18,34
3	( <i>n</i> -Bu) <sub>2</sub> AsC≡CH	41,1	—	87—88 (11)	1,4865	1,0470	11,34	2030	3300	2	18
4	( <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> AsC≡CH	12,7	—	125—127 (16)	1,4826	1,0180	11,45	2029	3282 3300 с	2	18,34
5	( <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> AsC≡CH	26,7	—	107—108 (2)	1,4827	0,9949	11,54	2026 сл	3280	2	18,34
6	Ph <sub>2</sub> AsC≡CH	85	23	140 (1,5)	—	—	—	2030	3270	2	10
7	( $\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> AsC≡CH	—	123	—	—	—	—	—	—	16, 2	11
8	Ph <sub>2</sub> AsC≡CMe	86	—	128 (1)	—	—	—	2180	—	2	10
9	Ph <sub>2</sub> AsC≡CEt	92	—	110 (0,01)	—	—	—	2180	—	2	10
10	Bu <sub>2</sub> AsC≡CBu	—	—	—	—	—	—	2170 ср.	—	—	34
11	Et <sub>2</sub> AsC≡CC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	—	—	—	—	—	—	2170 ср.	—	—	34
12	Bu <sub>2</sub> AsC≡CC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	—	—	—	—	—	—	2168 с.	—	—	34
13	Et <sub>2</sub> AsC≡CPh	31,2	—	104—105 (0,8)	1,5906	1,1676	13,27	2150	—	4	19
14	Pr <sub>2</sub> AsC≡CPh	36,0	—	120 (0,8)	1,5710	1,1206	13,19	2150	—	4	19
15	$\begin{matrix} Bu \\ Pr \end{matrix} \rangle AsC\equiv CPh$	25,9	—	141—143 (1)	1,5648	1,1043	13,09	2150	—	4	19
16	Bu <sub>2</sub> AsC≡CPh	40,6	—	145—147 (1)	1,5611	1,0904	13,24	2150	—	4а, 4б, 2	19,29

17	$\text{PhC}\equiv\text{CAs}\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{matrix}$	34,2	—	164—165 (1)	1,5541	1,0730	13,34	2150	—	4a	19
18	$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{matrix} \text{AsC}\equiv\text{CPh}$	31,5	—	151—152 (0,8)	1,5480	1,0601	13,15	2150	—	4a	19
19	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsC}\equiv\text{CPh}$	25,2	—	164—167 (1)	1,5480	1,0598	13,18	2135	—	4b	29
20	$\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CPh}$	—	43	168 (3)	—	—	—	—	—	16, 2	8,11
21	$(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{AsC}\equiv\text{CPh}$	—	142	—	—	—	—	—	—	16, 2	11
22	$\text{HN}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{AsC}\equiv\text{CPh}$	—	172	—	—	—	—	—	—	16	12
23	$\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	70	42	—	—	—	—	2120	—	2	10
24	$\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}$	48	55	—	—	—	—	2030	3300	1a, 2	10
25	$\text{Et}_2\text{AsC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CMe}$	83	—	70 (0,5)	—	—	—	2040, 2100	—	2	10
26	$\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CMe}$	76	60	—	—	—	—	2080, 2190	—	2	10
27	$\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPr}$	75	40	—	—	—	—	2090, 2200	—	2	10
28	$\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh}$	55	63	—	—	—	—	2100, 2200	—	2	10
29	$\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CMe}$	60	125	—	—	—	—	2040, 2195	—	2	10
30	$\text{Bu}_2\text{AsC}\equiv\text{CCH (OH) Me}$	65,3	—	104—105 (1,5)	1,5024	1,0818	12,25	2135, 2140	—	A	31
31	$\text{Bu}_2\text{AsC}\equiv\text{CCH (OH) Et}$	51,5	—	115—117 (2,5)	1,5006	1,0681	12,11	2135 сл	—	A	31,34
32	$\text{Bu}_2\text{AsC}\equiv\text{CCH (OH) Pr}$	57,5	—	119,5—120,5 (2)	1,4980	1,0450	12,71	2135, 2140	—	A	31
33	$\text{Bu}_2\text{AsC}\equiv\text{CCH (OH) (i-Pr)}$	48,0	—	117—118 (2)	1,4982	1,0450	12,75	2135 сл	—	A	31,34
34	$\text{Bu}_2\text{AsC}\equiv\text{CCH (OH) Bu}$	55,0	—	129,5—130 (2,5)	1,4942	1,0340	12,30	2135, 2140	—	A	31

(продолжение табл. 1)

## Мышьякорганические ацетиленовые соединения

№ п/п	Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Т. кип., °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	[AR <sub>D</sub> ]As	ν, см <sup>-1</sup>		Способ получе- ния	Ссылки на ли- терату- ру
								C≡C	C≡CH		
35	Bu <sub>2</sub> AsC≡CCH (OH) Ph	46,5	—	158—160 (2)	1,5489	1,1276	13,62	2135—2140	—	A	31
36	Bu <sub>2</sub> AsC≡CC (OH) Me <sub>2</sub>	44,9	—	98,5—100 (1,5)	1,4952	1,0550	12,32	—	—	A	18
37	Bu <sub>2</sub> AsC≡CC (OH) MeEt	48,6	—	107—108 (1,5)	1,4951	1,0430	12,34	2165 сл.	—	A	31,34
38	Bu <sub>2</sub> AsC≡CC (OH) Et <sub>2</sub>	48,5	—	112,5—113 (1,5)	1,4949	1,0360	12,34	2160—2170	—	A	31
39	Bu <sub>2</sub> AsC≡CC (OH) MeBu	41,4	—	120—121 (1,5)	1,4909	1,0120	12,59	2160—2170	—	A	31
40	Bu <sub>2</sub> AsC≡CC (OH) Me ( <i>i</i> -Bu)	42,6	—	116,5—117,5 (2)	1,4901	1,0170	12,54	2165 сл.	—	A	31,34
41	Bu <sub>2</sub> AsC≡CC (OH) Pr <sub>2</sub>	36,7	—	129—131 (2)	1,4865	1,0080	12,36	2160—2170	—	A	31
42	Ph <sub>2</sub> AsC≡C 	87	57	—	—	—	—	—	—	A	10
43	Ph <sub>2</sub> AsC≡CC (OH) Ph <sub>2</sub>	87	136	—	—	—	—	—	—	A	10
44	Et <sub>2</sub> AsC≡CC (O) Me	45,2	—	72,5—73 (3)	1,5210	1,1870	13,05	2138	—	A	32,34
45	Et <sub>2</sub> AsC≡CC (O) Et	53,6	—	84—84,5 (2,5)	1,5162	1,1543	13,20	2135 с.	—	A	32,34
46	Pr <sub>2</sub> AsC≡CC (O) Me	24,5	—	82—83 (2,5)	1,5080	1,1190	13,24	2136 о. с.	—	A	32,34
47	Pr <sub>2</sub> AsC≡CC (O) Et	46,0	—	108—109 (2,5)	1,5065	1,1001	13,32	2135 о. с.	—	A	32,34
48	Bu <sub>2</sub> AsC≡CC (O) Me	42,6	—	107—108 (2,5)	1,5058	1,0864	13,18	2137 о. с.	—	A	32,34
49	Et <sub>2</sub> AsC≡CC (O) OH	45,5	—	—	1,5389	1,3105	13,12	2165 с.	—	A	34,35
50	Pr <sub>2</sub> AsC≡CC (O) OH	62,5	—	—	1,5270	1,2232	13,38	2165 с.	—	A	34,35
51	Bu <sub>2</sub> AsC≡CC (O) OH	60,5	—	—	1,5192	1,1674	13,45	2165 с.	—	A	34,35
52	Ph <sub>2</sub> AsC≡CC (O) OH	58	130	—	—	—	—	—	—	A	10
53	Et <sub>2</sub> AsC≡CC (O) OEt	24,0	—	89—90 (2)	1,5080	1,1989	12,68	2165 с.	—	A	34,35
54	Pr <sub>2</sub> AsC≡CC (O) OEt	21,6	—	103—103,5 (2)	1,5010	1,3990	12,96	2165 с.	—	A	34,35

55	$\text{Bu}_2\text{AsC}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OEt}$	19,4	—	128—131 (3)	1,5000	1,0988	13,37	2165 с.	—	A	34,35
56	$\text{Et}_2\text{AsC}\equiv\text{CCH}_2\text{NEt}_2$	—	—	—	—	—	—	2150 с.л.	—	A	34
57	$\text{Pr}_2\text{AsC}\equiv\text{CCH}_2\text{NEt}_2$	—	—	—	—	—	—	2160 с.л.	—	A	34
58	$n\text{-Bu}_2\text{AsC}\equiv\text{CCH}_2\text{NEt}_2$	18	—	142,5—144 (11)	1,4889	0,9908	12,73	2157 с.л.	—	A	18,34
59	$\text{Me}_2\text{AsC}\equiv\text{CCF}_3$	35	98 <sup>c</sup>	—	—	—	—	2210	—	2	24
60	$\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CCF}_3$	65	—	79—80 (0,1)	—	—	—	—	—	16	15
61	$\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CCl}$	82	—	130 (0,03)	—	—	—	2128	—	6	30
62	$\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CPPh}_2$	50	86—87	—	—	—	—	2092 <sup>d</sup>	—	16	15
$\text{R}_2\text{As}(\text{X}_2)\text{C}\equiv\text{CR}'$											
63	$\text{Ph}_2\text{As}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CMe}$	95	105	—	—	—	—	2190	—	A	10
64	$\text{Ph}_2\text{As}(\text{OH})_2\text{C}\equiv\text{CMe}$	95	68	—	—	—	—	2190	—	A	10
65	$\text{Ph}_2\text{As}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CEt}$	95	130	—	—	—	—	2190	—	A	10
66	$\text{Ph}_2\text{As}(\text{OH})_2\text{C}\equiv\text{CEt}$	95	80	—	—	—	—	2190	—	A	10
67	$\text{Ph}_2\text{As}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$	90	205	—	—	—	—	2180	—	A	10
68	$\text{Ph}_2\text{As}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$	90	260 (разл.)	—	—	—	—	2200	—	A	10
69	$\text{HN}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}\text{As}(\text{OH})_2\text{C}\equiv\text{CPh}$	—	150 (разл.)	—	—	—	—	—	—	A	12
70	$\text{HN}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}\text{As}(\text{Cl})(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CPh}$	—	148	—	—	—	—	—	—	A	12
71	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{CAs}(\text{O})(\text{OH})_2$	21	не очи- щен.	—	—	—	—	2195	—	2	25
$[\text{R}''\text{R}_2\text{As}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{R}']^+\text{X}^-$											
72	$[\text{Ph}_2(\text{Me})\text{AsC}\equiv\text{CH}]^+\text{OTs}^-$	10	159	—	—	—	—	2050	3280 <sup>e</sup> 3095 <sup>f</sup>	A	10
73	$[\text{Ph}_2(\text{Me})\text{AsC}\equiv\text{CMe}]^+\text{OTs}^-$	30	170	—	—	—	—	—	—	A	10
74	$[\text{Ph}_2(\text{Me})\text{AsC}\equiv\text{CPhOH}]^+\text{I}^-$	10	260	—	—	—	—	—	—	A	10

(продолжение табл. 1)

## Мышьякорганические ацетиленовые соединения

№ пп	Соединение	Выход, °C	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	[AR <sub>D</sub> ]As	$\nu$ , см <sup>-1</sup>		Способ получения	Ссылки на ли- терату- ру
								C≡C	C≡CH		
75	[Et <sub>2</sub> (Me) AsC≡CC≡CMe] <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	92	137 (разл.)	—	—	—	—	—	—	A	10
76	[Et <sub>3</sub> AsC≡CC≡CMe] <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	98	160	—	—	—	—	—	—	5	10
77	[Et <sub>3</sub> AsC≡CC≡CPh] <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	95	170— 180 (разл.)	—	—	—	—	—	—	5	10
<b>RAs(C≡CR')<sub>2</sub></b>											
78	PhAs (C≡CMe) <sub>2</sub>	85	—	75 (0,01)	—	—	—	2180	—	2	10
79	PhAs (C≡CPh) <sub>2</sub>	63	63	—	—	—	—	2150	—	2	10
80	MeAs (C≡CCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15	—	122—124/760	—	—	—	2210	—	2	24
81	(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> C≡C) <sub>2</sub> As (O) (OH)	34	не очи- щен.	—	—	—	—	2195	—	2	25
<b>As (C≡CR')<sub>3</sub></b>											
82	As (C≡CH) <sub>3</sub>	62,6	49—50	—	—	—	—	2054	3291	2	20
83	As (C≡CMe) <sub>3</sub>	92	131	—	—	—	—	2160	—	2	10
84	As (C≡CPh) <sub>2</sub>	75	127	—	—	—	—	2160	—	16, 2	13,17
85	As (C≡CCMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	99	62—63	—	—	—	—	2155, 2189	—	16	16
86	As (O) [C≡CCMe <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	95	141—2	—	—	—	—	—	—	A	16
87	As (S) [C≡CCMe <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	88	112—3	—	—	—	—	—	—	A	16
<i>Бисмышьяковые этилильные соединения различных типов</i>											
88	Me <sub>2</sub> AsC≡CAsMe <sub>2</sub>	50	—	84,5	—	—	—	—	—	2	2,38
89	Et <sub>2</sub> AsC≡CAsEt <sub>2</sub>	72	—	139 (8)	—	—	—	—	—	2	23
90	Pr <sub>3</sub> AsC≡CAsPr <sub>2</sub>	42,5	—	118,5—119,5 (2)	1,5268	1,1570	12,42	—	—	2	22

91	$\text{Bu}_2\text{AsC}\equiv\text{CAsBu}_2$	43	—	159—160 (1,5)	1,5168	1,1154	12,46	—	—	2	22
92	$(i\text{-Bu})_2\text{AsC}\equiv\text{CAs}(\text{Bu-}i)_2$	30,1	—	134—136 (2)	1,5122	1,0986	12,24	—	—	2	22
93	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsC}\equiv\text{CAs}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	17	—	196—198 (3)	1,5103	1,0600	12,77	—	—	2	22
94	$(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{AsC}\equiv\text{CAs}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$	16	—	199—201 (1,5)	1,4963 <sup>g</sup>	1,0222 <sup>h</sup>	12,26	1960 о. сл.	—	2	23
95	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsC}\equiv\text{CAs}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	70	72	—	—	—	—	—	—	1a, 2, 3	23, 26, 37
96	$\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CAsPh}_2$	74	105	—	—	—	—	—	—	1a, 2	23
97	$(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{AsC}\equiv\text{CAs}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\alpha)_2$	61	232	—	—	—	—	—	—	A	23
98	$(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{As}(\text{O})\text{C}\equiv\text{C}(\text{O})\text{As}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\alpha)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	2	21
99	$\text{Et}_2\text{AsC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CAsEt}_2$	49,3	—	125,5—126 (0,7)	1,6039	1,2736	13,86	2060	—	2	21
100	$\text{Pr}_2\text{AsC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CAsPr}_2$	40,9	—	141,5 (0,3)	1,5740	1,1766	14,78	2060	—	2	21
101	$(i\text{-Pr})_2\text{AsC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CAs}(\text{Pr-}i)_2$	37,6	—	133,5—134 (0,3)	1,5740	1,1717	14,32	2060	—	2	21
102	$\text{Bu}_2\text{AsC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CAsBu}_2$	13,15	—	182—185 (0,6)	1,5440	1,1092	13,71	2060	—	2	21
103	$(i\text{-Bu})_2\text{As}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{As}(\text{Bu-}i)_2$	27,7	—	172—174 (0,6)	1,5407	1,1082	13,45	2060	—	1a, 3	10, 27, 28
104	$\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CAsPh}_2$	40	115 (разл.)	—	—	—	—	2060	—	3	27, 28
105	$(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{As}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{As}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\alpha)_2$	50	218 (разл.)	—	—	—	—	2070	—	A	23
106	$[\text{Et}_2(\text{Me})\text{AsC}\equiv\text{CAsEt}_2]^+\text{I}^-$	—	68	—	—	—	—	—	—	A	23
107	$[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsC}\equiv\text{CAs}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+\text{I}^-$	—	133	—	—	—	—	—	—	—	—
	Me										
Различные мышьякорганические соединения, содержащие ацетиленовую группу											
108	$\text{Et}_2\text{AsCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	46,7	—	56 (14)	—	—	—	—	—	2	8
109	$\text{Et}_2\text{AsCH}(\text{Me})\text{C}\equiv\text{CH}$	12	—	64 (14)	—	—	—	—	—	2	8
110	$\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	67,5	—	110 (0,01)	—	—	—	—	—	2	8
111	$\text{Ph}_2\text{AsCH}(\text{Me})\text{C}\equiv\text{CH}$	65	—	120 (0,01)	—	—	—	—	—	2	8
112	$\text{Et}_2\text{AsCH}_2\text{C}\equiv\text{CMe}$	15	—	62 (14)	—	—	—	—	—	2	8
113	$\text{Et}_2\text{AsCH}(\text{Me})\text{C}\equiv\text{CMe}$	48	—	72 (14)	—	—	—	—	—	2	8



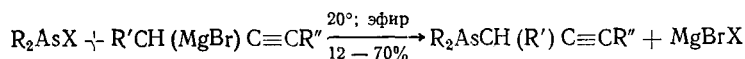
(продолжение табл.1)

## Мышьякорганические ацетиленовые соединения

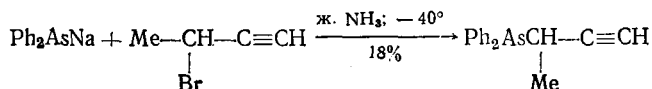
№ пп	Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Т. кип., °C мм рт. ст.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$[AR_D]_{As}$	$\nu, \text{см}^{-1}$		Способ получе- ния	Ссылки на ли- терату- ру
								C≡C	C≡CH		
114	$\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{C}\equiv\text{CMe}$	57,7	—	120 (0,01)	—	—	—	—	—	2	8
115	$\text{Ph}_2\text{AsCH}(\text{Me})\text{C}\equiv\text{CMe}$	70	—	125 (0,01)	—	—	—	—	—	2	8
116	$(p\text{—PhC}\equiv\text{C})\text{C}_6\text{H}_4\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2$	92	>300	—	—	—	—	—	—	6	9
117	$[\text{Ph}_2(\text{Et})\text{AsCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]^+\text{Br}^-$	—	—	—	—	—	—	—	—	A	8
118	$[\text{Ph}(\text{Et})\text{AsCH}_2\text{C}\equiv\text{CMe}]^+\text{Br}^-$	—	—	—	—	—	—	—	—	A	8
119	$[\text{Ph}_2(\text{Et})\text{AsCH}_2\text{C}\equiv\text{CPh}]^+\text{Br}^-$	—	—	—	—	—	—	—	—	A	8
120	$[\text{Ph}_2(\text{Et})\text{AsCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]^+\text{Br}^-$	99	194 (разл.)	—	—	—	—	—	3305 3180	5	10
121	$[\text{Ph}_2(\text{Et})\text{AsCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]^+\text{I}^-$	98	178	—	—	—	—	—	3305 3195	5	10
122	$[\text{Ph}_2(\text{Et})\text{AsCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]^+\text{OTs}^-$	78	129 144	—	—	—	—	—	3305 3205 3200	5	10
123	$[\text{Ph}_3\text{AsCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]^+\text{Br}^-$	97	246 (разл.)	—	—	—	—	—	3300 3150	5	10
124	$[\text{Ph}_3\text{AsCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]^+\text{I}^-$	98	196 (разл.)	—	—	—	—	—	3300 3165	5	10
125	$[\text{Ph}_3\text{AsCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]^+\text{OTs}^-$	92	215 (разл.)	—	—	—	—	—	3300 3190	5	10
126	$\text{Bu}_2\text{AsC}\equiv\text{CCu}$	—	—	—	—	—	—	—	—	A	39
127	$\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CCu}$	60	—	—	—	—	—	—	—	A	36
128	$\text{H}[\text{—}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CAs})_m\text{—C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}]_n\text{H}$ Ph	—	—	—	—	—	—	1950 сл	—	16	14

Примечание: а) о. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о. сл. — очень слабая; б) в *n*-гексане; в) средняя фракция при перегонке; г) сильная по-  
лоса в спектре комбинационного рассеяния; е) в растворе хлороформа; ф) в твердом состоянии; г)  $n_D^{40}$ ; h)  $d_4^{40}$

зировав большую серию пропаргильных производных мышьяка общей формулы  $R_2AsCH(R')C\equiv CR''$  по схеме:

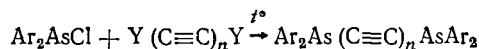


Установлено, что выход целевого продукта повышается, если дизамещенный галогенарсин берется в избытке. Получение пропаргиларсинов взаимодействием Na-производных дизамещенных арсинов с пропаргилбромидом нецелесообразно, так как протекает с невысоким выходом<sup>8</sup>. Так, при  $R=Ph$ ,  $R'=Me$ ,  $R''=H$  достигается



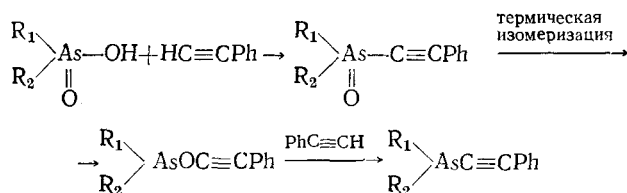
65%-ный выход продукта по первой схеме и лишь 18%-ный — по второй.

Теоретический интерес представляет обменная реакция диарилхлорарсинов с ацетиленовыми и диацетиленовыми бис-производными цинка и олова, приводящая к образованию *бис*-мышьяковых ацетиленовых соединений (способ 3).



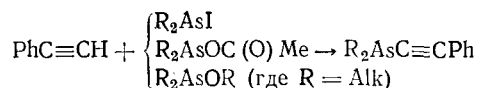
При  $Ar=Ph$ ,  $Y=SnMe_3$  и  $n=1$  Борисов и сотр.<sup>26</sup> использовали спиртовую среду. В случае  $Ar=Ph$ , нафтил,  $n=2$ ,  $Y=ZnMe_3$ <sup>27</sup> и  $ZnMe_3$ <sup>28</sup> реакция проводилась в абс. толуоле и бензоле.

В 1968 г. Кузьмин и Панфилович<sup>19</sup> предложили оригинальный способ синтеза МОА общей формулы  $\begin{matrix} R_1 \\ \diagup \\ AsC\equiv CPh \\ \diagdown \\ R_2 \end{matrix}$ , основанный на использовании нуклеофильного характера фенилацетилена.



Нагреванием диалкиларсиновых кислот и фенилацетилена, взятых в молярном отношении 1 : 2, в среде бензола или толуола с азеотропной отгонкой воды были получены МОА с различным набором R:  $R_1=R_2=C_2H_5$ ;  $R_1=R_2=C_3H_7$ ;  $R_1=C_3H_7$ ,  $R_2=C_4H_9$ ;  $R_1=R_2=C_4H_9$ ;  $R_1=C_4H_9$ ,  $R_2=C_5H_{11}$ ;  $R_1=C_4H_9$ ,  $R_2=C_6H_{13}$ .

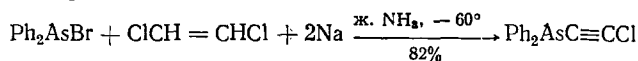
В дальнейшем этот метод был распространен и на производные  $As^{III}$  (способ 4б)<sup>29</sup>



Четвертичные арсониевые соли общей формулы  $[Ph_2As(R)CH_2C\equiv CH]^+ X^-$ , где  $R=Ph, Et$ ;  $X=Br, J, OTs$  образуются с высоким выходом<sup>10</sup> при кипячении в ацетонитриле третичных арсинов с соответствующими пропаргильными производными (способ 5). Аналогично в эфире получены диацетиленовые соединения  $[Et_3AsC\equiv C-C\equiv CR]^+ Br^-$ , где  $R=Me, Ph$ .

Метод непрямого этилирования мышьякорганических соединений не имеет особого значения в синтезе МОА (способ 6). Здесь следует отметить получение с высоким выходом кислоты ( $p-PhC\equiv$

$\equiv\text{C})\text{C}_6\text{H}_4\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2$  из ее стирильного аналога (бромирование олефина и дегидробромирование под действием КОН в бутаноле)<sup>9</sup>, а также дифениларсинхлорацетилен по схеме<sup>30</sup>:



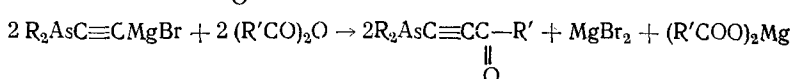
## 2. Синтезы на основе мышьякорганических ацетиленов

Большое количество МОА было получено с использованием описанных в предыдущем разделе этильных соединений  $\text{As}^{\text{III}}$ , содержащих концевую группу  $\text{—C}\equiv\text{CH}$  (способ А).

Так, вторичные и третичные ацетиленовые спирты общей формулы  $\text{R}_2\text{AsC}\equiv\text{C—C}(\text{OH})\text{R}'\text{R}''$  были синтезированы карбонилированием МОА по реакции Фаворского<sup>10</sup> и взаимодействием магнийорганических производных типа  $\text{R}_2\text{AsC}\equiv\text{CMgBr}$  с соединениями, содержащими карбонильные группы<sup>18, 31</sup>. Конденсация дифенилэтинилларсина с бензофеноном и циклогексаном гладко протекает в присутствии КОН в растворе ТГФ<sup>10</sup>.

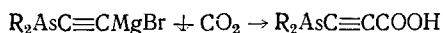
Реактивы Иоуча, полученные из диалкиларсинацетиленов, взаимодействуют с альдегидами и ацетоном с выделением тепла, в то время как для других алифатических кетонов (метилэтил-, диэтил-, метилбутил- и дипропилкетон) требуется нагревание.

Кетоны  $\text{R}_2\text{AsC}\equiv\text{C—C—R}'$  получали<sup>32</sup> по реакции:



Если брать избыток ангидрида и вести синтез при температуре не выше  $-60^\circ$ , приливая к эфирному раствору ангидрида магнийорганическое производное диалкилэтинилларсина, реакция останавливается на стадии образования кетона. Диалкиларсин- $\alpha$ -этинилкетон представляет собой слегка окрашенные, перегоняющиеся без разложения жидкости, не устойчивые на воздухе.

Дифениларсинацетиленкарбоновая кислота  $\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CCOOH}$  образуется при взаимодействии дифенилэтинилларсина с  $\text{CO}_2$  в растворе ТГФ (конденсирующий агент — магний)<sup>10</sup>. Синтез соответствующих диалкильных производных проводили через магнийпроизводное диалкилэтинилларсина<sup>33</sup>:



добавляя к его эфирному раствору твердую углекислоту.

Этиловые эфиры диалкиларсинацетиленкарбоновых кислот  $\text{R}_2\text{AsC}\equiv\text{CCOOEt}$  получали<sup>33</sup> с невысоким выходом взаимодействием магнийорганического производного диалкилэтинилларсина и этилового эфира хлоругольной кислоты:



Диалкилэтинилларсины, в отличие от диалкилэтинилфосфинов<sup>33, 34</sup>, вступают в реакцию Манниха. Соединение  $\text{Bu}_2\text{AsC}\equiv\text{C—CH}_2\text{—NEt}_2$  образуется с невысоким выходом при нагревании в течение 24 часов реакционной смеси, состоящей из параформальдегида, диэтиламина и дибутилэтинилларсина в присутствии катализатора — ацетата меди<sup>18, 34, 35</sup>.

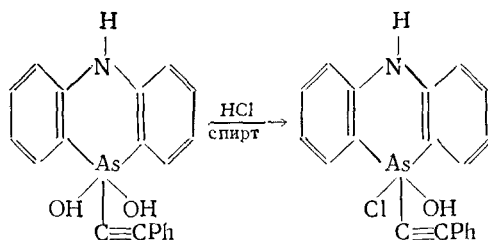
Взаимодействие терминальных МОА с солями одновалентной меди в водном  $\text{NH}_3$  не приводит к образованию ацетиленидов. Дифениларсин-ацетиленид меди удалось получить<sup>36</sup> лишь разложением слабым вод-

ным раствором  $\text{NH}_3$ , предварительно приготовленного тройного комплекса  $\text{CuCl}$ , этинильного соединения и диметилсульфоксида (ДМСО).

Реакции окислительного присоединения и кватернизации по  $\text{As}^{\text{III}}$  были использованы для синтеза целого ряда этинильных производных четырехкоординационного и пятивалентного мышьяка.

Вследствие пониженной (по сравнению с  $\text{P}^{\text{III}}$ ) нуклеофильности  $\text{As}^{\text{III}}$  кватернизация этиниларсинов протекает труднее, чем соответствующих фосфинов. Установлено, что диалкилэтиниларсины более активны в этой реакции, чем их ароматические аналоги<sup>16, 19</sup>. Кватернизация полиацетиленовых асинов общей формулы  $\text{R}_{3-n}\text{As}[(\text{C}\equiv\text{C})_m\text{R}]_n$  практически не наблюдается в эфире и сильно облегчается в ацетонитриле<sup>10</sup>. Бисмышьяковые соединения  $\text{R}_2\text{AsC}\equiv\text{CAsR}_2$  взаимодействуют с иодистым метилом в эфире на холоду лишь в случае  $\text{R}=\text{Et}$  и  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ . Для  $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$  образования солей не наблюдалось даже при длительном нагревании<sup>23</sup>.

Окиси и гидроокиси этиниларсинов получали окислением МОА перекисью водорода в среде ацетона или уксусной кислоты. В качестве МОА были использованы дифенилэтиниларсины  $\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{C}-\text{R}$ <sup>10</sup>, *трис*-(*трет*-бутилэтинил)арсин<sup>16</sup>, *бис*-(ди- $\alpha$ -нафтиларсин)ацетилен<sup>23</sup> и 10-фенилэтинил-9, 10-дигидрофенарсазин<sup>12</sup>. В последнем случае было показано, что одна гидроксильная группа в окисленном продукте легко замещается на хлор по реакции:



*Трис*-(*трет*-бутилэтинил)арсин при кипячении с серой в  $\text{CS}_2$  образует сульфид<sup>24</sup>  $(\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})_3\text{As}=\text{S}$

### III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

МОА содержат в своей структуре несколько реакционных центров ( $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\equiv\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{As}-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), что определяет разнообразие химических свойств этого класса соединений. Частично эти свойства уже были рассмотрены во второй части предыдущего раздела. Ниже мы обсудим вопросы термической и гидролитической устойчивости и светостойкости МОА, влияние тетракоординации мышьяка на свойства МОА и некоторые спектральные данные.

#### 1. Термическая устойчивость и светостойкость МОА

В обзоре Дэвидсона и Генри<sup>3</sup> МОА относятся к потенциально взрывоопасным веществам. Однако, судя по последним данным, МОА в подавляющем большинстве не требуют особых предосторожностей в обращении.

Известно<sup>3, 4</sup>, что *трис*-алкилэтинильные производные элементов Vб группы нестабильны в обычных условиях, а соединения типа  $(\text{HC}\equiv\text{C})_3\text{Эл}$  взрываются на воздухе. Как и в случае полиэтинильных производных элементов других групп, термически устойчивым и нечувствительным к свету оказалось соединение  $\text{As}^{\text{III}}$  с *трет*-бутилэтинильными радикалами  $(\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})_3\text{As}$ <sup>16</sup>.

Моноэтинильный арсин  $\text{Me}_2\text{AsC}\equiv\text{CCF}_3$  под действием УФ- света почти не окрашивался, а при нагревании до  $160\text{--}180^\circ$  темнел. Однако, по данным ИК- и ЯМР- спектров эти визуальные изменения не сопровождалось разложением исходного МОА<sup>24</sup>. Диэтинильный арсин  $\text{MeAs}(\text{C}\equiv\text{CCF}_3)_2$  менее стабилен: так, наблюдалось сильное обугливание после нагревания образца при  $140^\circ$ ; образец, бесцветный по окончании УФ-облучения, становится вскоре черным<sup>24</sup>.

Сообщается<sup>16</sup>, что соединение  $\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CCF}_3$  может длительно храниться при комнатной температуре без разложения. Диалкилэтиниларсины остаются неизменными после реакции окислительной конденсации<sup>40</sup>, проведенной без катализатора. Триэтинильный арсин  $(\text{MeC}\equiv\text{C})_3\text{As}$  устойчив к действию кислорода и влаги воздуха при  $-20^\circ$  в течение многих месяцев<sup>20</sup>. Бис-(диалкиларсин)ацетилены  $\text{R}_2\text{AsC}\equiv\text{CAsR}_2$  ( $\text{R}=\text{Pr}$ ,  $n\text{-Bu}$ ,  $i\text{-Bu}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) стабильны на воздухе неограниченно долгое время<sup>22</sup>.

В противоположность соответствующим арсином, кислоты  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{C})_n\text{As}(\text{O})(\text{OH})_{3-n}$  ( $n=1, 2$ ) оказались довольно неустойчивыми веществами<sup>9</sup>.

## 2. Расщепление МОА по связи $\equiv\text{C} - \text{As}$

Как правило, этиниларсины довольно инертны по отношению к воде. Так, соединение  $\text{Me}_2\text{AsC}\equiv\text{CCF}_3$  выдерживает без разложения контакт с водой в течение четырех месяцев при  $20^\circ$  и пять суток при  $110^\circ$ <sup>24</sup>. Устойчивость к гидролизу сохраняется у диэтинильных (например,  $\text{MeAs}(\text{C}\equiv\text{CCF}_3)_2$ <sup>24</sup>) и триэтинильных ( $(\text{HC}\equiv\text{C})_3\text{As}$ <sup>20</sup>) арсинов, в то время как алкильные бисмышьяковые соединения  $\text{R}_2\text{AsC}\equiv\text{CAsR}_2$  медленно расщепляются водой уже на холоду<sup>23</sup>.

Из всех МОА, исследованных на отношение к щелочам, лишь 10-фенилэтинил-9,10-дигидрофенарсазин не разрушается водными растворами щелочей, но соляная кислота расщепляет его  $\equiv\text{C} - \text{As} -$  связь<sup>12</sup>.

Сильные щелочи разлагают этиниларсины  $\text{Ph}_2\text{AsC}\equiv\text{CPh}$ ,  $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{AsC}\equiv\text{CPh}$  и  $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{AsC}\equiv\text{CH}$  с выделением  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  и ацетилена соответственно<sup>11</sup>. В случае бис-арсинов  $\text{R}_2\text{AsC}\equiv\text{CAsR}_2$  расщепление под действием щелочей проходит легко, причем для  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{11}$  легче, чем для  $\text{R}=\text{Ph}$ <sup>23</sup>.

$\text{As}^{\text{III}}$ -производные трифторметилацетилена  $\text{Me}_n\text{As}(\text{C}\equiv\text{CCF}_3)_{3-n}$  ( $n=1, 2$ ) при действии 10%-ного водного раствора  $\text{NaOH}$  выделяют исходный ацетилен с невысоким выходом (36% для  $n=1$  и 29% для  $n=2$ )<sup>24</sup>. Триэтинильный арсин  $\text{As}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$ <sup>20</sup> разлагался под действием щелочей с выделением ацетилена.

Окись бис-(ди- $\alpha$ -нафтиларсин)ацетилена не изменялась под действием щелочей и частично разлагалась при кипячении с водным раствором  $\text{AgNO}_3$ <sup>23</sup>.

Ацетиленовые и диацетиленовые производные мышьяка<sup>40</sup> неустойчивы при действии сухого хлористого водорода. При этом наряду с реакцией гидрохлорирования происходит разрыв связи  $\text{As} - \text{C}\equiv$ .

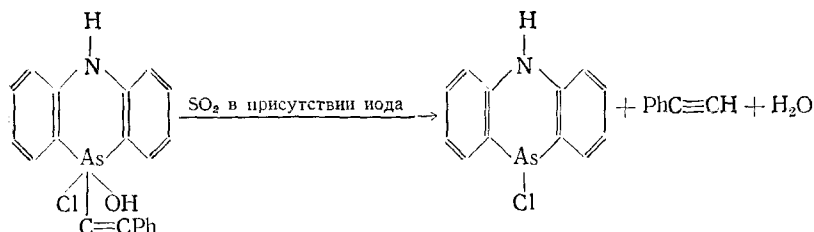
Шпанским<sup>12</sup> было показано, что при действии иода на холоду 10-фенилэтинил-9,10-дигидрофенарсазин расщепляется с образованием 10-иод-9,10-дигидрофенарсазина и иодфенилацетилена.

## 3. Тетракоординация мышьяка

Хотя устойчивость к окислению ацетиленовых элементоорганических соединений Vб группы уменьшается в направлении от фосфора к висмуту<sup>4</sup>, МОА выпадают из этой закономерности. В общем случае образова-

ние окисей и гидроокисей этиниларсинов под действием кислорода воздуха или других окислителей (например,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) протекает гораздо труднее, чем в случае соответствующих этинилфосфинов<sup>10, 23</sup>. Для соединений типа  $\text{R}_2\text{AsC}\equiv\text{CAsR}_2$  окись получена только при  $\text{R}=\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ ; в случае  $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{13}$  в этих условиях наблюдалось лишь расщепление связи  $\text{As}-\text{C}\equiv$ <sup>23</sup>.

Свойства МОА при переходе мышьяка из трехвалентного состояния в пятивалентное существенно изменяются, в частности, повышается прочность связи  $\text{As}-\text{C}\equiv$  к действию электрофильных реагентов. Так, гидроокись 10-фенилэтинил-9,10-дигидрофенарсазина с иодом уже не реагирует, соляная кислота не отщепляет фенилацетилена, а при действии спиртового раствора хлористого водорода образуется продукт замещения одной гидроксильной группы на хлор, восстановление которого протекает по схеме:



Отмечается<sup>23</sup>, что окись бис-(ди- $\alpha$ -нафтиларсин)ацетилена в противоположность исходному соединению не гидролизуеться щелочью.

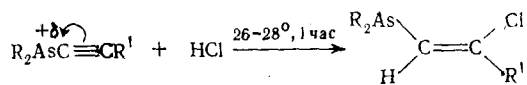
МОА ряда  $\text{As}^{\text{III}}$  сульфидируются аналогично фосфинам при кипячении с серой в сероуглероде<sup>41-44</sup>, однако при выделении теряют серу.

Кватернизация ацетиленовых арсинов осуществляется с трудом.<sup>10, 23</sup>

#### 4. Присоединение по тройной связи

Все попытки каталитического гидрирования этинилфосфинов были безуспешными<sup>44, 45</sup>. С арсинами подобных опытов не проводилось.

Для изучения свойств тройной связи МОА Кузьмин с сотр.<sup>40</sup> провели реакцию гидрохлорирования некоторых ацетиленовых и диацетиленовых производных мышьяка, пропуская хлористый водород через хлороформенный раствор соединения:



Поляризация тройной связи обуславливает присоединение протона к  $\alpha$ -углеродному атому. Ион хлора направляется в *транс*-положение, что характерно для дизамещенных ацетиленовых соединений.

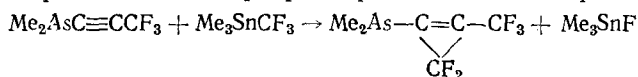
Присоединение хлористого водорода к бис-(диэтиларсин)диацетилену приводит по одной из тройных связей дииновой группировки.

Гидрохлорирование МОА сопровождается разрывом связи  $\text{As}-\text{C}\equiv$  и образованием соответствующих хлорарсинов и монозамещенных ацетиленов и диацетиленов. Вероятно, увеличение полярности связи  $\text{As}-\text{C}\equiv$  облегчает нуклеофильную атаку по атому мышьяка и электрофильную атаку атома углерода. Показано<sup>40</sup>, что скорость образования продуктов реакции нуклеофильного замещения у атома мышьяка значительно больше скорости реакции присоединения хлористого водорода по тройной связи.

Отношение МОА к галогенам почти не изучено. Предполагается, что в 10-фенилэтинил-9,10-дигидрофенарсазине<sup>12</sup> хлор и бром присоединяются к ацетиленовой связи, а не к атому мышьяка.

Бенз<sup>4</sup> сообщил о присоединении диазометана к ацетиленовым мышьяксодержащим соединениям.

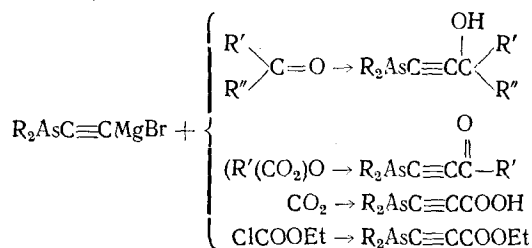
Каллен и Лидер<sup>24</sup> получили производное циклопропена, устойчивое при 20° и даже при нагревании, взаимодействием оловоорганического трифторметилпроизводного с фторсодержащим этилларсином<sup>24</sup>:



## 5. Реакции ацетиленового водорода

Этинильные производные элементов Vb группы могут быть металлизированы соединениями Гриньяра<sup>10, 18</sup> или алкиллитием<sup>33</sup>.

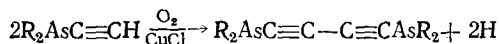
Реакции конденсации реактивов Иоиича, полученных на основе МОА с концевой  $\equiv\text{C}-\text{H}$  группой<sup>18, 31-33, 35</sup>



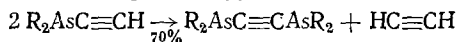
а также участие таких ацетиленов в реакциях Фаворского<sup>10</sup> и Манни-ха<sup>33</sup> рассмотрены ранее (см. раздел II, 2).

В рассмотренных реакциях введение атома мышьяка в  $\alpha$ -положение по отношению к тройной связи не меняет характера реакционной способности этинильного атома водорода.

Однако при попытке провести окислительную конденсацию<sup>40</sup> с целью получения мышьякорганических производных диацетилена



во всех проведенных опытах вместо ожидаемых диацетиленовых производных были выделены бис-(диалкиларсин)ацетилены. Вероятно, в условиях окислительной конденсации протекает более сложная реакция, которую суммарно можно выразить уравнением:



## 6. Некоторые спектральные данные

Кузьмин и Павлова<sup>35</sup> при сравнении ИК-спектров диалкиларсинацетиленов, диалкиларсинацетиленовых спиртов, а также диалкиларсинацетиленовых кислот и их эфиров выяснили, что частота колебаний ацетиленовой связи незначительно меняется с изменением природы группы, замещающей этинильный атом водорода, тогда как интенсивность полосы ацетиленовой связи существенно зависит от природы заместителя.

Продолжая изучение спектров диалкилэтинилларсинов, диалкиларсинилкинов, бисдиалкиларсинацетиленов и -диацетиленов Шагидуллин и сотр.<sup>34</sup> установили, что введение атома мышьяка в  $\alpha$ -положение к ацетиленовой и диацетиленовой группировке значительно понижает частоту колебаний  $\text{C}\equiv\text{C}$ -группы, что может быть обусловлено как специфич-

ческим взаимодействием  $p_\pi-d_\pi$ -типа, так и эффектом массы атома мышьяка. Монозамещенные диалкилэтинилларсины способны к самоассоциации с образованием комплексов с водородной связью.

Подробно исследованы<sup>39</sup> спектры поглощения и фотопроводимости ацетиленидов меди общей формулы  $R_2AsC\equiv CSc$ , где  $R=Ph, Bu$ .

ТАБЛИЦА 2

Данные ЯМР- и УФ-спектров некоторых мышьякорганических ацетиленов

№№ пп	Соединение	Химические сдвиги <sup>a</sup> $\delta$ , м. д.	Поглощение в УФ-области $\lambda_{\text{макс}}$ , н м ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ )	Ссылки на ли- терату- ру
1	$(HC\equiv C)_3As$	2,62	—	20
2	$Ph_2AsC\equiv CH$	2,82	225 (13,5), 235 (11), 270 (9)	10
3	$[Ph_2As(Me)C\equiv CH]^+OTs^-$	4,50	—	10
4	$Ph_2AsC\equiv C-C\equiv CH$	2,12	225 (24), 257 (5,8), 270 (3,6)	10
5	$(CH_3)_2AsC\equiv CCF_3$	(H) 1,08 (F) 27,9	—	24
6	$(CH_3)_3As(C\equiv CCF_3)_2$	(H) 1,44 (F) 26,4	—	24
7	$Ph_2AsC\equiv CCH_3$	2,05	—	10
8	$Ph_2As(O)C\equiv CCH_3$	2,10	—	10
9	$[Ph_2As(Me)C\equiv CCH_3]^+OTs^-$	2,28	—	10
10	$Ph_2AsC\equiv CC\equiv CCH_3$	1,97	258 (4,3), 271 (2,6)	10
11	$[Et_2As(Me)C\equiv CC\equiv CCH_3]J^-$	2,08	—	10
12	$Ph_2AsC\equiv CC\equiv CC\equiv CCH_3$	1,97	226 (80), 240 (48)	10
13	$(CH_3C\equiv C)_3As$	1,96	228 (4,2)	10
14	$[(CH_3)_3C-C\equiv C]_3As$	1,26	—	16

<sup>a</sup> Для выделенного атома

ТАБЛИЦА 3

Соединение	Родительный ион $m/e$	Фрагменты ( $m/e$ )			
		$-CH_3$	$-(CH_3)_2$	$-(CH_3)_3$	$-(CH_3)_3C$
$^{75}As(C\equiv CMe)_3$	318	303	288	273	261

Частоты валентных колебаний групп  $C\equiv C$  и  $\equiv C-H$  представлены в табл. 1. Некоторые данные ЯМР- и УФ-спектров приведены в табл. 2.

Райф и Пант<sup>16</sup> сообщили данные масс-спектра *трис*-(*трет*-бутилэтил)арсина (табл. 3).

\* \* \*

В настоящее время мышьякорганические соединения, содержащие в молекуле одну или несколько этинильных групп, привлекают все большее внимание исследователей. Такие соединения представляют определенный теоретический и практический интерес как модели для изучения передачи сопряжения через атом мышьяка, а также, например, как потенциальные физиологически активные вещества.

В последние годы проводится более интенсивное изучение свойств мышьякорганических соединений ацетиленового ряда. Так, установлено, что ацетилениды меди проявляют фотополупроводниковые свойства<sup>36</sup>.

Хэй с сотр.<sup>14</sup> сообщили о получении интересной группы мышьяксо-держащих фенилэтинильных полимеров, обладающих высокой устойчивостью.



Среди мышьякорганических соединений ведется поиск новых лигандов<sup>15</sup>. Синтезированная недавно этилиарсиновая кислота может найти применение в экстракции тяжелых лантанидных ионов<sup>25</sup>.

Немаловажным с практической точки зрения обстоятельством является наличие промышленной сырьевой базы мышьяка (отходы цветной металлургии), что позволяет надеяться на дальнейшее расширение исследований этого интересного класса соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. de Mahler, Bull. soc. chim. France, (4), 29, 1074 (1921).
2. M. Wieland, H. Wesche, Ann. Chem., 431, 39 (1923).
3. W. E. Davidson, M. C. Henry, Chem. Revs., 67, 73 (1967).
4. P. Cadiot, W. Chodkiewicz, в кн. Chemistry of Acetylen, ed. by H. G. Viehe, N. Y.—London, 1968.
5. G. O. Doak, L. Freedmann, Organomet. Chem. Revs., B6, 556 (1970).
6. W. R. Cullen, Advances in Organomet. Chem., 4, N.—Y.—L., Academic Press, 1966.
7. Organometallic Compounds, 2-nd Ed., ed. by M. Dub, Berlin—Heidelberg, Springer-Verl., 1968.
8. J. Benaim, C. r., (C), 262, 937 (1966).
9. J. Drehfahl, J. Stange, J. prakt. Chem., 10, 257 (1960).
10. J. Benaim, C. r., 261, 1996 (1965).
11. H. Hartmann, H. Niemöller, W. Reiss, B. Karbstein, Naturwiss., 46, 321 (1959).
12. В. Шпанский, ЖОХ, 4, 658 (1934).
13. H. Hartmann, W. Reiss, B. Karbstein, Naturwiss., 46, 321 (1959).
14. A. S. Hay, J. Polymer. Sci., A 7, 1625 (1969).
15. A. S. Carty, N. K. Hota, T. W. Ng, H. A. Patel, F. J. O'Connor, Canad. J. Chem., 49, 2706 (1971).
16. H. F. Reiff, B. C. Pant, J. Organomet. Chem., 17, 165 (1969).
17. И. Р. Гольдинг, А. М. Сладков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 529.
18. К. И. Кузьмин, Л. А. Павлова, ЖОХ, 37, 1399 (1967).
19. К. И. Кузьмин, З. У. Панфилович, Там же, 38, 1344 (1968).
20. W. Voskuil, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 83, 1301 (1964).
21. К. И. Кузьмин, З. У. Панфилович, ЖОХ, 40, 1111 (1970).
22. К. И. Кузьмин, Л. А. Павлова, Там же, 36, 1478 (1966).
23. H. Hartmann, G. Nowak, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 290, 348 (1957).
24. W. R. Cullen, W. R. Leeder, Inorg. Chem., 5, 1004 (1966).
25. K. J. Irgolic, L. R. Kallenbach, R. A. Zingaro, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3177 (1971).
26. А. Е. Борисов, А. И. Борисова, Л. В. Кудряцева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2287.
27. H. Hartmann, B. Karbstein, W. Reiss, Naturwiss., 52, 59 (1965).
28. H. Hartmann, Ann. Chem., 714, 1 (1968).
29. К. И. Кузьмин, З. У. Панфилович, Л. С. Головина, ЖОХ, 40, 703 (1970).
30. H. G. Viehe, Герм. пат. 1126388 (1962); С. А., 58, 6860 (1963).
31. К. И. Кузьмин, Л. А. Павлова, ЖОХ, 38, 1068 (1968).
32. К. И. Кузьмин, Л. А. Павлова, Там же, 39, 1797 (1969).
33. W. Voskuil, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 81, 993 (1962).
34. Р. Р. Шагидуллин, И. А. Ламанова, Л. А. Павлова, К. И. Кузьмин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1708.
35. К. И. Кузьмин, Л. А. Павлова, ЖОХ, 40, 1112 (1970).
36. И. Р. Гольдинг, А. М. Сладков, В. С. Мыльников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2062.
37. H. Hartmann, C. Beermann, H. Czempic, Angew. Chem., 67, 233 (1955).
38. Р. Х. Фрейдлина, Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 21.
39. В. С. Мыльников, А. Н. Дунье, Опт. и спектроск., 31, 405 (1971).
40. К. И. Кузьмин, Л. А. Павлова, З. У. Панфилович, Доклады IV Всес. конф. по химии ацетилена, Алма-Ата, 1972, 2, стр. 35.
41. C. Charrier, M. P. Simonin, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, C. r., 258, 1537 (1964).
42. C. Charrier, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, Bull. soc. chim. France, 1966, 1002.
43. H. Hartmann, A. Meixner, Naturwiss., 50, 403 (1963).
44. H. Hartmann, C. Beermann, H. Czempic, Z. anorg. allgem. Chem., 287, 261 (1956).
45. Ф. Я. Первеев, К. Рухтер, ЖОХ, 30, 784 (1960).
46. A. Miller, D. Lemmon, Spectrochim. Acta, 23, 1099 (1967).