

УДК 547.242.541.63

## СТЕРЕОХИМИЯ МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ф. Д. Ямбушев, В. Н. Савин

Рассматривается строение органических соединений мышьяка. Приведены данные о конфигурационной устойчивости и энергии инверсионного барьера асимметричных арсинов. Обобщены методы синтеза третичных асимметричных соединений мышьяка. Рассмотрены результаты разделения асимметричных арсинов на оптически активные антиподы и механизмы их превращения, а также влияние заместителей в фенильном кольце на величину оптической активности. Проведена аналогия между стереохимией фосфор- и мышьякорганических соединений.

Библиография — 220 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1093
II. Строение соединений мышьяка . . . . .	1093
III. Методы синтеза хиральных мышьякорганических соединений . . . . .	1097
IV. Стереохимия мышьякорганических соединений . . . . .	1104

## I. ВВЕДЕНИЕ

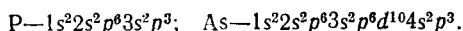
Стереохимия элементоорганических соединений, интенсивно развивающаяся в последнее время, постепенно превращается в самостоятельный раздел органической химии. Эта область стереохимии имеет существенное значение для понимания общих закономерностей оптической изомерии, стереохимических превращений, а также для исследования реакционной способности и механизмов реакций. Вопросы стереохимии и в особенности те, которые связаны с реакциями оптически активных соединений, занимают все большее место в исследованиях механизмов органических реакций. В связи с этим исследование строения, изучение химических и оптических свойств асимметричных арсинов являются одной из актуальных задач.

Число публикаций, посвященных вопросам стереохимии мышьякорганических соединений, в последнее время заметно возросло. Однако пока отсутствует полная сводка литературы, отражающая состояние исследований в этой области за последний период. В данной статье обобщен и подробно рассмотрен материал, касающийся строения, методов синтеза и стереохимии мышьякорганических соединений. Авторы не ставили перед собой цели дать всеобъемлющее обсуждение проблемы, но стремились сосредоточить основное внимание на асимметричных соединениях мышьяка, которые систематически исследовались в последнее время. В некоторых случаях проведено сравнение с аналогичными соединениями фосфора.

## II. СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА

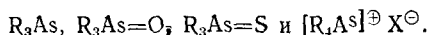
Фосфор и мышьяк как представители пятой группы периодической системы элементов Менделеева имеют некоторую аналогию в строении их электронных оболочек. В отличие от своего ближайшего аналога —

фосфора, расположенного в III периоде, мышьяк, являясь элементом IV периода, имеет заверченный M- и незаверченный N-электронный слой. Нейтральным атомам фосфора и мышьяка соответствуют следующие электронные конфигурации:



В нейтральных атомах фосфора и мышьяка внешние энергетические уровни не полностью заняты электронами: они содержат два электрона с антипараллельными спинами на s-орбитали и лишь по одному электрону на каждой из трех p-орбиталей. У атомов фосфора свободными являются 3d-, а у мышьяка 4d- и 4f-орбитали. Считается<sup>1</sup>, что эти орбитали принимают участие в образовании связей в соединениях фосфора и мышьяка максимальной валентности. Наиболее доступными в энергетическом отношении для образования химических связей являются их 4s-, 4p-, 3d-орбитали<sup>2</sup>. Атомы P и As в различных своих соединениях могут находиться в окружении от трех до шести заместителей<sup>3</sup>.

В рамках настоящего обзора наиболее подробно рассматриваются органические производные трехвалентного, а также отдельные представители пентавалентного мышьяка, имеющие структуры

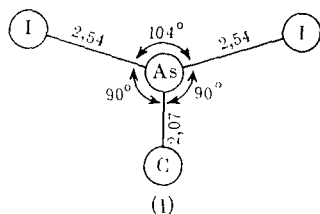


В соединениях атомы P и As имеют следующие электронные конфигурации:  $p^3$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3d$ ,  $sp^3d^2$ . Некоторые соединения трехвалентного фосфора и мышьяка с предполагаемой для них структурой  $p^3$  являются в обычных условиях стабильными<sup>4, 5</sup>. Примером могут служить молекулы фосфина  $\text{PH}_3$  и арсина  $\text{AsH}_3$ . Спектральные исследования показывают, что в молекулах  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  атомы водорода эквивалентны и валентные углы  $\text{H}—\text{P}—\text{H}$  и  $\text{H}—\text{As}—\text{H}$  составляют соответственно 94 и 92°<sup>6, 7</sup>. Эти углы в фосфине на 4°, а в арсине на 2° больше угла, образованного путем перекрывания чистых p-орбиталей (90°). Отсюда следует, что связи  $\text{H}—\text{P}$  и  $\text{H}—\text{As}$  образованы с большим участием p-орбиталей, а неподеленная пара электронов преимущественно локализована на s-орбиталях атомов фосфора и мышьяка.

Данные спектральных методов<sup>7–10</sup> показывают, что для соединений трехвалентного фосфора и мышьяка замена водорода на галоген, алкил или арил приводит к увеличению валентных углов. В этих соединениях относительное содержание неподеленных пар электронов p-характера возрастает. Для триметил- и трифторпроизводных P и As валентные углы увеличиваются соответственно до 99, 96 и 104, 102°.

Данные по валентным углам некоторых соединений трехвалентного фосфора и мышьяка свидетельствуют о том, что характер гибридизации орбиталей неподеленных пар P и As существенно не различается. В случае третичных фосфинов и арсинов содержание неподеленных пар p-характера колеблется около 50%, в случае вторичных и первичных фосфинов и арсинов оно значительно ниже<sup>11</sup>. С увеличением p-характера возрастает способность гибридной неподеленной пары к p,π-сопряжению<sup>11</sup>.

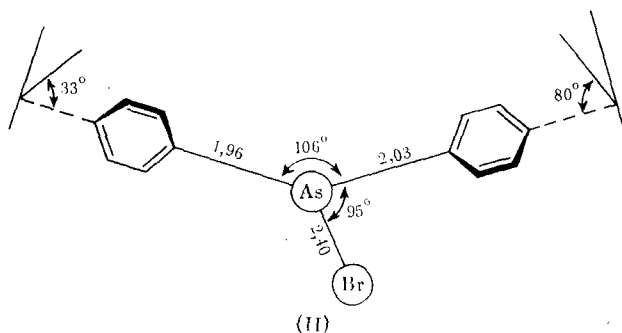
Сопоставление значений длин и энергий связей мышьяк — галоген<sup>10, 12–21</sup> показывает, что более короткие и более прочные связи наблюдаются для заместителя F. При переходе к Cl, Br и I длины связей с As растут, и соответственно падают энергии диссоциации. Структура первичных галогенарсинов изучена на примере метилдифтор- и метилдиодарсина (I). Методом микроволновой спектроскопии определены валентные углы и межатомные расстояния<sup>22, 23</sup>.



Из непредельных соединений методом электронной дифракции изучено строение  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсина<sup>24</sup>. Особого различия в валентных углах  $C-As-Cl$  и расстояниях  $As-Cl$  по сравнению с предельными соединениями не обнаружено, за исключением того, что происходит сокращение длины связи  $As-C$  (до 1,90 Å). Методом электронной дифракции изучены также вторичные галогенарсины. В этих соединениях на длину связей  $C-As-X$  и величину валентного угла влияет характер заместителя.

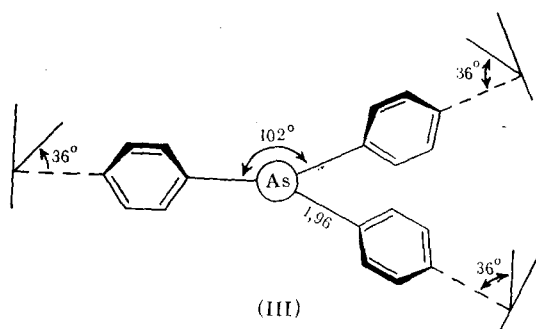
Показано<sup>15</sup>, что в диметилгалогенарсинах  $(CH_3)_2As-X$  (где  $X=Cl, Br$  и  $I$ ) длина связи  $As-C$  примерно одинакова (1,98 Å). Валентные углы  $C-As-Cl$  и  $C-As-I$  близки между собой, а угол  $C-As-Br$  ( $96^\circ$ ) меньше, чем в случае хлор- и иодарсинов. Валентный угол  $C-As-C$  составляет  $96^\circ$ <sup>25-27</sup>.

В молекулах диарилгалогенарсинов связи  $C-As$  двух ароматических радикалов неодинаковы<sup>19, 21</sup>. Для  $(C_6H_5)_2As-Br$  (II) длины связей  $C-As$  равны 1,96 и 2,03 Å. Валентный угол  $C-As-C$  соответствует  $106^\circ$ , а  $C-As-Br$   $95^\circ$ . Межатомное расстояние  $As-Br$  (2,40 Å) короче, чем в алкилгалогенарсинах. Фенильные кольца в дифенилбромарсине расположены под различными углами к основанию пирамиды. Плоскость одного фенильного кольца составляет угол  $33^\circ$ , а второго  $80^\circ$  с плоскостью основания.



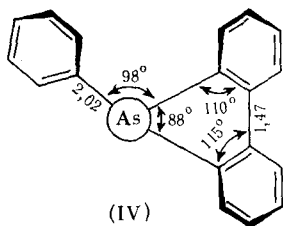
В ряду третичных алифатических производных  $As$  хорошо изучено строение триметиларсина  $As(CH_3)_3$ . Методами электронной дифракции, рентгеноструктурного анализа и микроволновой спектроскопии установлено<sup>15, 27, 28</sup>, что в триметиларсине все связи  $As-C$  являются эквивалентными. Межатомные расстояния  $As-C$  равны (1,98 Å); валентные углы  $C-As-C$  одинаковы и составляют  $96^\circ$ .

Из ароматических производных трехвалентного мышьяка наиболее изучены<sup>10, 26, 29</sup> структуры тритолил- (III) и триксилиларсинов. Их молекулы имеют одинаковую симметрию, близкие значения длин связей  $As-C$  (1,96 и 1,99 Å) и равные  $102^\circ$  валентные углы  $C-As-C$ .



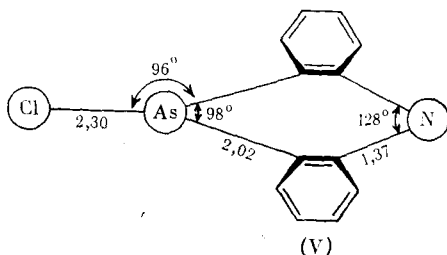
Фенильные кольца в кристаллических тритолил- и триксилиларсинах расположены к плоскости основания молекулы приблизительно под одинаковыми углами, которые составляют соответственно 36 и 37°.

Среди трехвалентных соединений мышьяка, имеющих циклическую структуру, хорошо изучена<sup>30</sup> молекула 9-фенил-9-арсафлуорена (IV).



Значение валентного угла C—As—C цикла составляет 88°. Длина связи C—C между двумя ароматическими кольцами равна 1,47 Å. Эти кольца расположены в одной плоскости, а изолированная фенильная группа расположена почти перпендикулярно к ней. Валентный угол ее C—As—C на 10° больше внутрициклического, межатомные расстояния As—C составляют 2,02 Å.

Из соединений трехвалентного мышьяка с шестичленным кольцом изучена<sup>31</sup> молекула 10-хлор-5,10-дигидрофенарсазина (V).

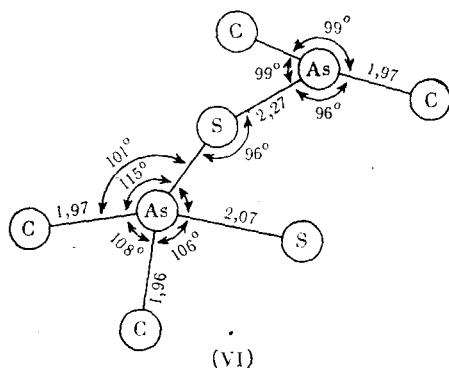


Три сочлененных кольца не лежат в одной плоскости. Угол изгиба по оси As—N соответствует 169°. Межатомное расстояние As—Cl (2,30 Å) несколько больше, чем в  $(C_6H_5)_2As-Cl$ . Угол C—N—C (128°) больше, чем аналогичный угол C—As—C (98°). По мнению авторов<sup>31</sup>, особенность молекулярной структуры этого соединения объясняется взаимодей-

ствием  $\pi$ -электронов фенильных групп со свободной электронной парой азота и  $d$ -орбиталью мышьяка.

Четырехкоординационные производные мышьяка — сульфиды  $\text{As}=\text{S}$ , окиси  $\text{As}=\text{O}$ , арсониевые соединения  $[\text{As}=\text{X}]^+\text{X}^-$  — обладают тетраэдрической конфигурацией. Существует предположение о том, что для соответствующих связей  $\text{As}=\text{O}$  и  $\text{As}=\text{S}$  характерно  $p_\pi-d_\pi$ -сопряжение<sup>32, 33</sup>.

В молекуле какодилдисульфида (VI)<sup>34</sup> два атома мышьяка обладают разными валентными состояниями ( $\text{As}^{\text{III}}$  и  $\text{As}^{\text{V}}$ ). Четырехкоординационный атом мышьяка кроме трех заместителей, окружающих центральный атом, имеет четвертый — серу. Валентный угол  $\text{C}-\text{As}=\text{S}$  составляет  $106^\circ$ , причем длина связи  $\text{As}=\text{S}$  ( $2,07 \text{ \AA}$ ) приближается к значениям длин  $\text{As}-\text{C}$ -связей ( $1,96 \text{ \AA}$ ). Валентные углы  $\text{C}-\text{As}-\text{C}$  составляют  $108^\circ$ ; по своей величине они близки к аналогичному углу  $\text{C}-\text{As}=\text{S}$  ( $106^\circ$ ). Средние значения всех длин связей и валентных углов в этом соединении приближаются к параметрам, характерным для тетраэдрической структуры.



В соединениях пятивалентного фосфора и мышьяка, находящихся в окружении четырех заместителей, один из которых связан с центральным атомом двойной связью, появляется тенденция к образованию новых типов асимметричных молекул. Высказано мнение<sup>35</sup> о том, что в таких соединениях встречается новая геометрическая модель, представляющая собой искаженный тетраэдр с одной двойной связью, направленной к одной из вершин. Если три остальных заместителя различны, то молекула не имеет плоскости симметрии. Отсюда следует, что молекулы, соответствующие этой модели, являются асимметричными и существуют в виде двух стерически несовместимых оптически активных антиподов. Проблема оптической активности этих соединений рассматривается ниже.

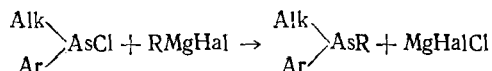
### III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ХИРАЛЬНЫХ МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### 1. Использование металлорганических соединений

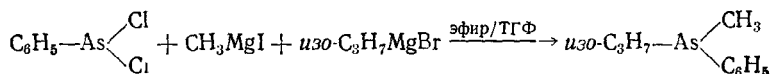
Из существующих методов синтеза третичных арсинов в данной работе рассматриваются только те, которые наиболее часто используются для получения хиральных мышьякорганических соединений. Наиболее распространенным методом является взаимодействие вторичных мышьякорганических галогенидов с органическими производными металлов I, II, IV групп. В этом методе натрий с успехом можно заменить другими

металлами: Li, K, Mg, Zn, Hg<sup>36-57</sup>. Цинкорганические и ртутьорганические соединения в последнее время все чаще вытесняются более доступными и эффективными в препаративных целях соединениями лития и реактивами Гриньяра<sup>58, 59</sup>.

В случае применения магнийорганических соединений реакцию обычно проводят в эфире. Иногда более успешно используются бензол, изоктан и тетрагидрофуран. Выход целевых продуктов увеличивается при употреблении иодистых соединений мышьяка<sup>60</sup>. Предварительное разбавление галогенарсинов сухим петролевым эфиром<sup>61</sup> или бензолом<sup>62</sup> также повышает выход третичных арсинов. Этим методом осуществлен синтез различных хиральных алкиларсинов<sup>63-66</sup>:

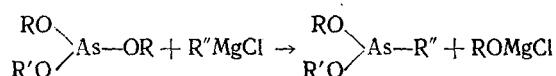


В условиях реакции Гриньяра хиральные арсины могут быть с хорошим выходом получены при действии алкил-, арилдихлорарсинов на смесь двух реактивов Гриньяра<sup>67</sup>. Так, например, получен метилизопропилфениларсин:



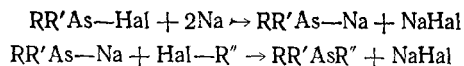
При этом образуется некоторое количество симметричных арсинов. В ряде случаев этот метод может оказаться эффективнее существующих многостадийных синтезов. Реакция галогенпроизводных арсинов с реактивами Гриньяра используется как основной метод получения третичных алифатических и ароматических производных мышьяка<sup>68</sup>.

Кроме галогенарсинов с реактивами Гриньяра подобным же образом реагируют соответствующие окиси арсинов<sup>69</sup>, аминокрсины<sup>70</sup> и эфиры<sup>71</sup> арсиновых кислот:



Реактивы Гриньяра являются наиболее удобными не только для получения алифатических или ароматических соединений мышьяка, но и некоторых других третичных арсинов<sup>72-77</sup>, в том числе и непредельных<sup>78-87</sup>.

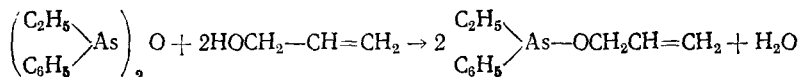
Существует ряд частных методов синтеза хиральных арсинов и их аналогов, примеры использования которых немногочисленны. К таковым относится во взаимодействие галогензамещенных органических производных мышьяка с алкилгалогенидами или арилгалогенидами в присутствии металлического натрия. В области мышьякорганических соединений она известна как конденсация Михаэлиса<sup>88</sup>, который использовал ее для синтеза триариларсинов и смешанных соединений As, не содержащих в цепи функциональных групп. Полагают<sup>89</sup>, что промежуточно образуется соединение со связью As—Na, которое при взаимодействии с алкил(арил)галогенидом приводит к третичному арсину:



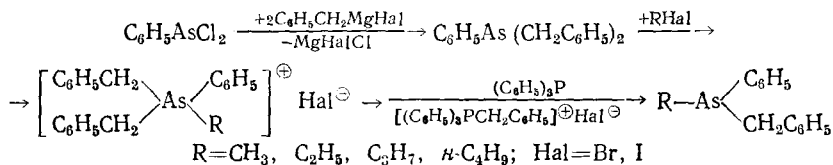
Выход конечного продукта не зависит от природы галогена, более важную роль играет вид используемого натрия<sup>90</sup>; самый высокий выход получается с диспергированным натрием<sup>91</sup>. Данная реакция проводится

в среде сухого бензола, толуола или эфира и катализируется этилацетатом. Обычно она используется для получения триарил- или алкиларил-арсинов<sup>92-99</sup>.

Аллиловые эфиры асимметричных арсинистых кислот синтезированы реакцией этилфениларсиноксида с аллиловым спиртом<sup>87</sup>:

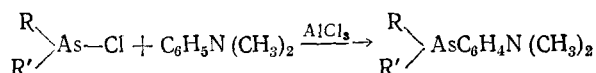


Новый метод синтеза хиральных арсинов<sup>67</sup> основан на способности арсониевых солей алкилировать трифенилфосфин:



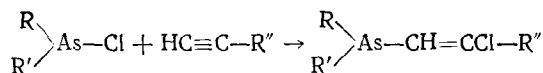
Реакция протекает в мягких условиях в среде диметилформамида. Выходы третичных арсинов близки к количественным.

Третичные арсины с достаточно высоким выходом получены конденсацией вторичных хлорарсинов с ароматическими углеводами в присутствии хлористого алюминия<sup>100, 101</sup>. Наличие в ядре ароматического соединения электронодонорных групп облегчает конденсацию.

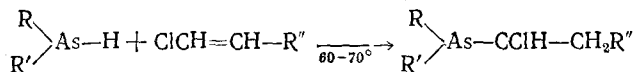


## 2. Синтезы с участием подвижных атомов

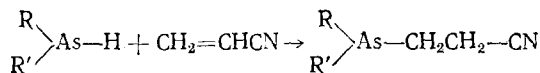
Третичные арсины с тройными углерод-углеродными связями синтезированы<sup>102</sup> непосредственным взаимодействием производных ацетилена с галогенарсинами при УФ-облучении.



Вторичные арсины хорошо присоединяются к хлор- и фторсодержащим непредельным углеводородам<sup>103-107</sup>. Эта реакция приводит к образованию с высоким выходом третичных асимметричных арсинов.

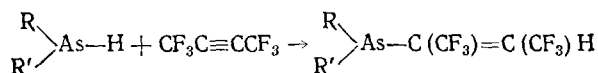


Показано<sup>105</sup>, что вторичные арсины благодаря подвижности водорода гладко присоединяются в присутствии оснований к акрилонитрилу с образованием соответствующих хиральных арсинонитрилов:

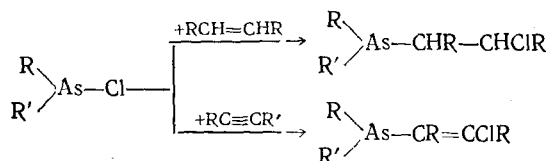


Присоединение вторичных арсинов к ацетиленовым углеводородам изучено на ограниченном числе примеров. Показано лишь, что реакция

протекает легко с образованием третичных этиленовых производных As<sup>102</sup>.

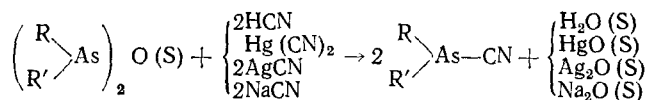


Асимметричные арсины получены<sup>103</sup> аналогичной реакцией вторичных галогенарсинов с этиленовыми и ацетиленовыми углеводородами в условиях длительного нагревания при 180° С.



### 3. Синтезы на основе производных синильной кислоты

Интересным объектом для исследования стереохимических свойств являются асимметричные производные трехвалентного мышьяка, содержащие нитрильную группу. Гидролиз арсинонитрилов приводит к соответствующим карбоксипроизводным мышьяка. Синтез третичных арсинов, имеющих нитрильную группу, непосредственно связанную с атомом As, осуществлен взаимодействием вторичных арсиноксидов или сульфидов с цианистоводородной кислотой, цианидами ртути, серебра и щелочных металлов<sup>108-110</sup>.

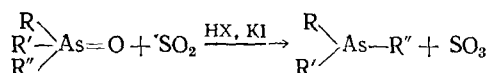


Те же соединения с высоким выходом могут быть получены и из вторичных галоидарсинов<sup>108-110</sup>.

### 4. Восстановление арсиноксидов

Одним из наиболее удобных методов получения третичных арсинов является восстановление их оксидов<sup>111-114</sup>. Этим способом получают алифатические, ароматические и смешанные арсины.

При восстановлении оксидов трехвалентного мышьяка, содержащих три различных углеводородных радикала, образуются хиральные арсины. Эта реакция проводится в кислой среде. В качестве восстанавливающих реагентов наиболее часто применяются сернистый газ, олово, в качестве кислот — соляная и фосфорная.



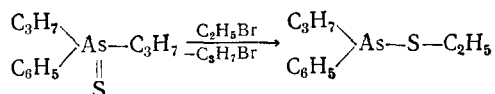
Выходы целевых продуктов почти количественные. При восстановлении арсиноксидов сернистым газом в солянокислой среде в качестве катализатора применяют спиртовой раствор иода или раствор иодистого калия.

### 5. Реакция изомеризации

Асимметричные соединения, содержащие связь =As—S—R, получены перегруппировкой алкилариларсинсульфидов при взаимодействии с алкилгалогенидами<sup>115</sup>. Реакция осуществляется нагреванием реагентов в

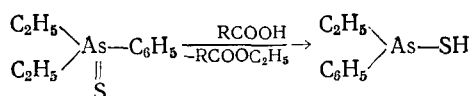


течение 7—25 час при 100—240° в запаянной трубке без растворителя.

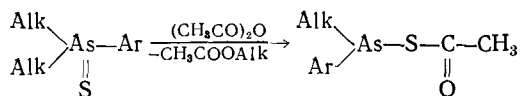


При изучении перегруппировки этилфенил- $\alpha$ -нафтиларсинсульфида нодистым метилом и бромистым этилом установлено<sup>116</sup>, что превращение аринсульфида в эфир соответствующей теоарсинистой кислоты осуществляется с отщеплением алкильного радикала. Направление реакции, как полагают авторы<sup>116</sup>, может изменяться в зависимости от условий ее осуществления. Если реакция проводится в сухом бензоле, то отмеченное выше направление является преимущественным; однако без растворителя она протекает в обратном направлении. Аналогичные результаты получены<sup>117</sup> при изучении перегруппировки этилфенил-*n*-толиларсинсульфида.

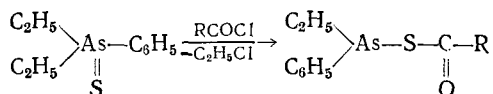
В случае перегруппировки диэтилфениларсинсульфида карбоновыми кислотами<sup>118</sup> отмечено образование теоарсинистых кислот.



Перегруппировка диалкиларларсинсульфидов с ангидридами карбоновых кислот<sup>118</sup> приводит к соответствующим смешанным ангидридам:

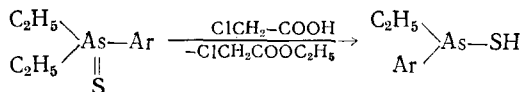


Аналогично протекает реакция и с галогенангидридами карбоновых кислот<sup>118</sup>:



Легкость протекания реакции зависит от характера реагентов. По сравнению с ангидридами хлорангидриды тех же кислот обладают повышенной реакционной способностью. Она снижается при удлинении углеводородной цепи. Например, не удалось получить продуктов изомеризации диэтилфениларсинсульфида хлорангидридом пальмитиновой кислоты.

При реакции диэтилфениларсинсульфида с хлоруксусными кислотами получены соответствующие этилфенилтиеоарсинистые кислоты<sup>119, 120</sup>.

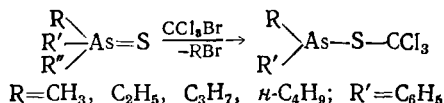


Скорость реакции возрастает с увеличением числа атомов хлора в молекуле кислоты.

Дифференциально-термическим анализом<sup>121</sup> показано, что перегруппировка<sup>122—124</sup> начинается с электрофильной атаки атома серы алкильной группой. Положительный заряд, возникший на атоме мышьяка по индукционному механизму, поляризует связь As—C, которая разрывает-

ся при атаке аниона. В результате образуется соответствующий тиоэфир арсинистой кислоты и алкилгалогенид. Ход этого процесса зависит от природы галогена, а также углеводородного радикала.

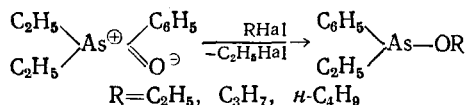
Описана<sup>123</sup> аналогичная реакция диалкиларил- и триалкиларсин-сульфидов с трихлорбромметаном. В ходе этой реакции образуются соответствующие трихлорметилловые эфиры асимметричных тiaoарсинистых кислот.



Предполагается, что в мягких условиях (нагревание реагентов в бензоле, нитрометане) реакция протекает по описанному выше механизму электрофильной атаки. Взаимодействие указанных сульфидов с трихлорбромметаном при 180°C в запаянной ампуле очевидно может протекать<sup>126-128</sup> и по радикальному механизму.

Аналогичная перегруппировка имеет место в случае эфиров арсоновых кислот, на примере которых она была впервые открыта<sup>129</sup> в 1947 г., а также в случае арсиноксидов<sup>130</sup>, хотя в ряде работ<sup>131-133</sup> указано, что перегруппировка окисей протекает сложнее, чем перегруппировка арсин-сульфидов. Однако в обоих случаях конечными продуктами реакции являются соответствующие эфиры.

Показано<sup>133</sup>, что при взаимодействии окиси диэтилфениларсина с алкилбромидами получают с выходом 70% соответствующие эфиры этилфениларсинистой кислоты:



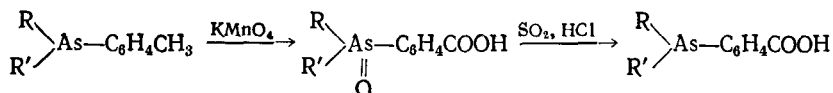
Механизм реакции, по мнению авторов<sup>133</sup>, заключается в превращении диэтилфениларсиноксида в квазиарсониевую соль, которая с выделением этилгалогенида переходит далее в эфир этилфениларсинистой кислоты. Промежуточных продуктов получить в чистом виде долгое время не удавалось. О выделении некоторых из них сообщается только в последних работах<sup>132, 133</sup>. Однако получающиеся продукты крайне неустойчивы в обычных условиях. При действии влаги воздуха они превращаются в оксиарсониевые соли с расщеплением связи O—R.

Таким образом, в рассмотренных работах показано, что превращения сульфидов и окисей третичных арсинов при действии электрофильных агентов протекают в направлении, обратном перегруппировке Арбузова<sup>134</sup>.

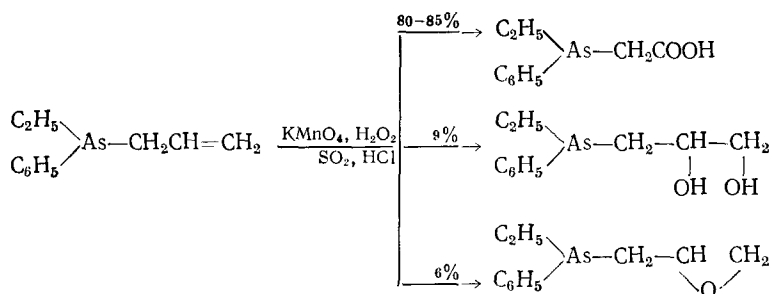
## 6. Функционально-замещенные арсины

При расщеплении рацемических арсинов с помощью оптически активных компонентов используются функционально-замещенные мышьякорганические соединения, например мышьяксодержащие кислоты или амины.

Синтез асимметричных арсинов типа  $\text{RR}'\text{AsC}_6\text{H}_4\text{COOH}$  осуществлен<sup>135-137</sup> окислением соответствующих толиларсинов водным раствором  $\text{KMnO}_4$  с последующей обработкой сернистым газом в солянокислой среде:

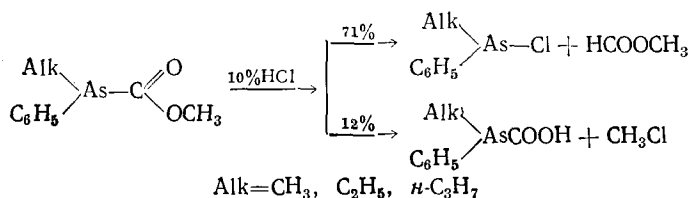


Окислением этилфенилаллиларсина<sup>138</sup> раствором  $\text{KMnO}_4$  и 26%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  с последующим восстановлением получена этилфениларсинуксусная кислота. При этом образуется несколько побочных продуктов, однако этилфениларсинуксусная кислота получается с высоким выходом.



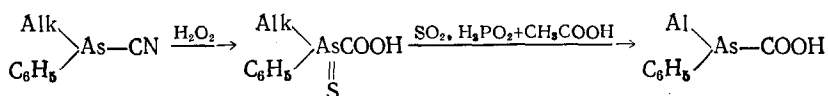
Из смеси продуктов рацемическая этилфениларсинуксусная кислота выделена многократной перегонкой в вакууме.

Алкиларларсинмуравьиные кислоты получены<sup>139</sup> путем гидролиза соответствующих эфиров, нитрилов, а также карбонизацией арсидов натрия.

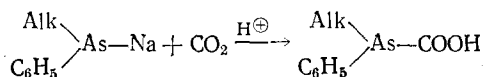


Гидролиз метилового эфира этилфениларсинмуравьиной кислоты 10%-ным  $\text{HCl}$  приводит к смеси продуктов — галогенарсина и арсинмуравьиной кислоты.

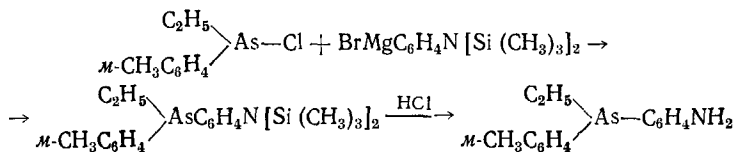
Омыление<sup>140</sup> арсиннитрилов протекает с образованием оксидов арсинмуравьиной кислоты, которые затем восстанавливаются сернистым газом в смеси фосфорноватистой и уксусной кислот:



При карбонизации<sup>140</sup> арсидов натрия соответствующие арсинмуравьиные кислоты получены с выходом 75%:



Асимметричные аминокарсины типа  $\text{RR}'\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  синтезированы при помощи  $\text{Na}$ -<sup>140, 141</sup> и  $\text{Mg}$ -органических соединений<sup>142</sup>:



## IV. СТЕРЕОХИМИЯ МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 1. Конфигурационная устойчивость

Долгое время не удавалось получить устойчивые оптически активные формы фосфинов и арсинов. Трудность получения оптически активных соединений фосфора и мышьяка объясняли их малым барьером инверсии<sup>143</sup>, которая осуществляется, по-видимому, через плоское переходное состояние<sup>144</sup>.

На основании спектроскопических данных<sup>145</sup> определена частота инверсии гидридов фосфора и мышьяка ( $\text{PH}_3$  —  $5 \cdot 10^6$ ,  $\text{AsH}_3$  —  $16 \cdot 10^4$ ,  $\text{PD}_3$  —  $6 \cdot 10^2$ ,  $\text{AsD}_3$  —  $30 \text{ сек}^{-1}$ ). Видно, что она существенно уменьшается с возрастанием массы заместителей. Это указывает на то, что конфигурационная устойчивость должна повышаться при переходе к соединениям с органическими радикалами. Вестон<sup>146</sup> вычислил температуру, при которой период полурацемизации ряда соединений элементов V группы составляет 2 час. В случае триметилфосфина и триметиларсина эта температура равна соответственно 280 и 380°; энергия инверсионного барьера для них составляет 22,0 и 29,2 ккал/моль. Эти значения были подтверждены и другими авторами. Экспериментально доказано<sup>147, 148</sup>, что при рацемизации метил-*n*-пропилфениларсина барьер инверсии достигает 28—30 ккал/моль. Это свидетельствует о довольно высокой конфигурационной стабильности третичных арсинов в процессе некатализируемой термической рацемизации.

Изучен<sup>149</sup> процесс рацемизации оптически активных антиподов метилэтилфениларсина в декалине при  $217,6 \pm 0,3^\circ \text{C}$ . Энергия активации инверсии этих антиподов при  $217,6^\circ \text{C}$  составляет  $42,4 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ .

Показано<sup>150–153</sup>, что при нагревании в течение 10 час при  $200^\circ \text{C}$  метилэтилфенил- и метил-*n*-пропилфениларсины не теряют оптическую активность. Авторы<sup>150–153</sup> предполагают, что вычисленный период полурацемизации метилэтилфениларсина при  $200^\circ \text{C}$  составляет примерно 740 час. Энергия, необходимая для термической рацемизации указанных третичных арсинов, должна равняться 59,3—61,0 ккал/моль.

Конфигурационная устойчивость оптически активных соединений элементов V группы зависит не только от природы центрального атома, но также и от характера заместителей и прочности их связей с асимметричным атомом. Так, например, показано<sup>154</sup>, что в аналогичных трехзамещенных соединениях азота, фосфора и мышьяка при замене одного из трех заместителей на группу, содержащую мышьяк, фосфор, кремний, германий, олово, происходит понижение инверсионного барьера<sup>155</sup>.

Конфигурационная устойчивость арсинов и аналогичных фосфинов в зависимости от строения изменяется аналогично<sup>156</sup> (табл. 1). Следова-

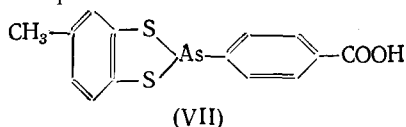
ТАБЛИЦА 1

Барьеры инверсии третичных арсинов и фосфинов<sup>156, 157</sup>

Соединения	Энергия барьера инверсии, ккал/моль (T, °C)	
	Э=As	Э=P
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{ЭR}$	43,1 (218)	33,3 (130)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{ЭSi}(\text{CH}_3)_3$	25,1 (181)	18,9 (62)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{ЭGe}(\text{CH}_3)_3$	27 (200)	21,4 (109)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{ЭSn}(\text{CH}_3)_3$	25,9 (191)	19,3 (72)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Э}(\text{SiH})(\text{CH}_3)_2$	17,7 (49)	12,2 (42)

тельно, преобладающее влияние на конфигурационную устойчивость указанных соединений оказывают электроотрицательность соседнего гетероатома. Это подтверждается данными табл. 1, из которых видно, что параллельно с увеличением электроотрицательности гетероатома увеличивается энергия барьера. Конфигурационная устойчивость зависит также от  $p_\pi - d_\pi$ - и  $p_\pi - p_\pi$ -сопряжения заместителей с гетероатомом<sup>157</sup>.

Циклические соединения трехвалентного фосфора и мышьяка проявляют высокую конфигурационную устойчивость. Оптическая активность таких соединений сохраняется даже при длительном нагревании в неполярных растворителях. Так, например, 2-карбоксифенил-5-метил-1,3-дитиа-2-арсиндан(VII) при нагревании в хлороформе или этиловом спирте сохраняет оптическую активность, однако в щелочном растворе рацемизируется очень быстро<sup>158</sup>.



По мнению авторов, рацемизация происходит вследствие разрыва связи As—S.

Барьер инверсии некоторых фосфа- и арсаиндолов ниже (табл. 2), чем для ациклических арсинов и фосфинов (табл. 1)<sup>159</sup>. Вероятно, снижение барьера в циклических соединениях происходит в результате вовлечения свободной пары электронов фосфора или мышьяка в  $(3p_\pi - 2p_\pi)$ - или  $(4p_\pi - 2p_\pi)$ -циклическую делокализацию в переходном планарном состоянии.

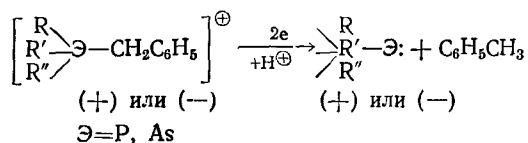
Конфигурационная устойчивость оптически активных фосфинов и арсинов зависит и от растворителей. Вероятность потери оптических свойств увеличивается в полярных растворителях. Процесс может протекать как с полной рацемизацией, так и с обращением конфигурации.

ТАБЛИЦА 2  
Барьеры инверсии циклических арсинов и фосфинов<sup>159</sup>

Соединение	Энергия барьера инверсии, ккал/моль ( $T$ , °C)	
	Э=As	Э=P
	46,48	35,3 (130)
	35,2 (151)	23,7 (165)
	24,3 (161)	16,6 (180)

## 2. Третичные арсины

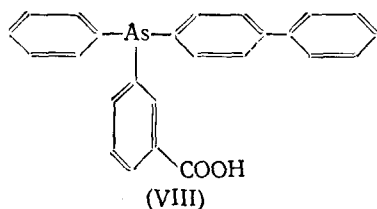
Положительные результаты, полученные при изучении оптической изомерии циклических соединений Р и As<sup>160-175</sup>, вызвали интерес к исследованию оптических свойств третичных фосфинов и арсинов нециклического строения. Только в 1961 г. были получены<sup>176-179</sup> устойчивые энантиомеры типа RR'R''Э. Синтез этих соединений удалось осуществить при помощи электролитического восстановления оптически активных фосфониевых и арсониевых солей на ртутном катоде.



R	R'	R''	$[\alpha]_D^{20}$
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+15,0°
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+16,8°
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+1,9°
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	+12,4°

Позднее<sup>180</sup> получены право- и левовращающие изомеры метил-*n*-бутилбензилфосфина с величиной удельного вращения  $[\alpha]_D^{27} = +24,0^\circ$  и  $[\alpha]_D^{27} = -28,2^\circ$ . Они синтезированы расщеплением под действием метилата натрия оптически активных метил-β-цианозтил-*n*-бутилбензилфосфоний- (−) и (+) кислых дибензоилтарترات.

Следующий этап развития стереохимии третичных арсинов включает в себя поиски более доступных методов расщепления негетероциклических арсинов. Осуществить расщепление асимметричных производных As через их диастереомерные соли долгое время не удавалось. Неудачи были связаны с трудностью подбора оптически активных реагентов, растворителей, а также соответствующих условий для выделения кристаллизующихся фракций диастереомерных пар. С помощью этого классического метода только в последнее время<sup>181</sup> удалось расщепить нециклическое соединение трехвалентного мышьяка (VIII):

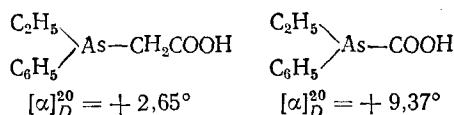


$$[\alpha]_D^{20} = +8^\circ, \quad [\alpha]_D^{20} = -7^\circ$$

В ряде работ<sup>135-137, 182</sup> сообщается о расщеплении триарил- и алкилдиариларсинов, содержащих в ароматическом ядре функциональную группу (COOH, NH<sub>2</sub>). Для разделения этих соединений на оптически активные изомеры в качестве асимметрического реагента использованы соответственно хинин(+), (−)-α-фенилэтиламин, морфин и (+)-винная кислота. Разложение диастереомерных солей осуществлено избытком растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>OH. Удельное вращение энантиомеров определено в бензоле.

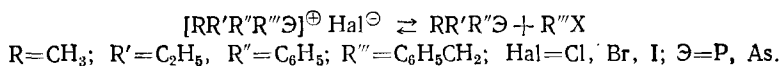
R	R'	R''	$[\alpha]_D^{20} (+)$	$[\alpha]_D^{20} (-)$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> =β	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH- <i>o</i>	6,04°	4,94°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH- <i>n</i>	11,64°	5,35°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <i>n</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH- <i>n</i>	3,01°	2,12°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> - <i>o</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> - <i>o</i>	2,69°	2,34°

Этилфениларсинуксусная<sup>138</sup> и арсинмуравьиная<sup>183</sup> кислоты расщеплены аналогично, с помощью (—)-α-фенилэтиламина и хинина.



### 3. Четырехкоординационные соединения

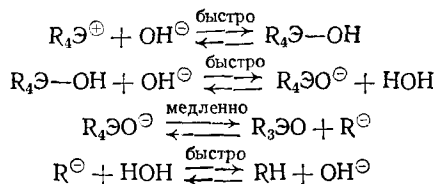
При изучении оптических свойств фосфониевых<sup>184–187</sup> и арсониевых<sup>188–190</sup> солей показано, что большинство из них быстро теряют свое вращение в полярных растворителях (ацетон, спирт), возможно вследствие диссоциации на исходные фосфины или арсины и соответствующие алкилгалогениды.



Скорость рацемизации<sup>191</sup> в зависимости от характера галогена возрастает в ряду Cl < Br < I.

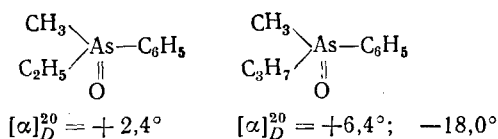
Большой интерес представляют также результаты изучения относительной конфигурации фосфониевых и арсониевых солей. При взаимодействии оптически активных третичных арсинов с алкилгалогенидами получают оптически активные арсониевые соли с таким же знаком вращения, как у исходных арсинов. Однако абсолютная величина удельного вращения у солей больше, чем у исходных арсинов. Это служит подтверждением того, что углеводородный радикал присоединяется к атому As за счет свободной пары электронов с сохранением его относительной конфигурации.

В щелочной среде оптически активные фосфониевые и арсониевые соли<sup>192</sup> превращаются в соответствующие окиси. Процесс стереоспецифичного расщепления этих солей состоит из нескольких стадий, стереохимический механизм которых детально рассмотрен в<sup>193–195</sup>:



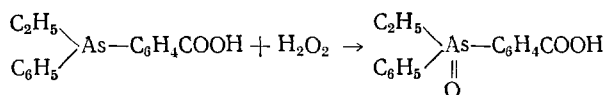
В настоящее время<sup>176</sup> открылись новые пути синтеза оптически активных окисей третичных фосфинов при непосредственном окислении соответствующих энантиомеров. Однако с помощью этого метода получить оптически активные окиси мышьяка долгое время не удавалось. Хорнер и Винклер<sup>196</sup> сообщили о синтезе и исследовании энантиомеров

окисей метилэтил- и метил-*n*-пропилфениларсинов.



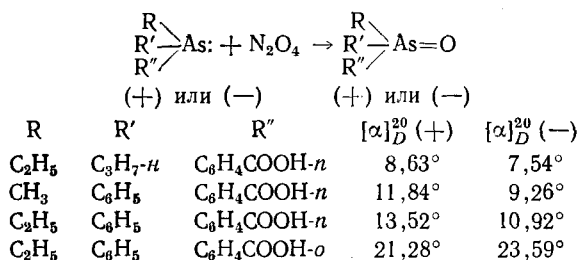
Оказалось, что эти окиси оптически нестабильны и быстро рацемизируются. Очевидно, переход окисей в рацемическую модификацию осуществляется путем их превращения в гидроокись при действии влаги.

Сообщалось<sup>197</sup> о попытке получения оптически активных окисей третичных арсинов путем окисления антиподов жирноароматических арсинов действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  в мягких условиях:



Однако полученные в результате этой реакции продукты оптической активности не обладали.

Вследствие чрезвычайной гигроскопичности указанных окисей синтез их осуществлен<sup>198</sup> путем окисления оптически активных третичных арсинов двуокисью азота в сухом нитрометане.



Процесс рацемизации окисей изучен методом дифференциально-термического анализа<sup>198, 199</sup>. На основании дифференциальных кривых, полученных при записи термограмм в ходе окисления (+)-этилфенил-*n*-карбоксифениларсина, а также уменьшения удельного вращения авторы подтвердили образование гидроокисей.

В отличие от фосфорных аналогов энантиомеры арсиноксидов независимо от способов и условий их получения являются оптически нестабильными и проявляют склонность к рацемизации. Скорость рацемизации зависит и от растворителей, увеличиваясь в ряду: бензол > хлороформ > нитрометан.

По сравнению с окисями сульфиды мышьяка являются устойчивыми соединениями. Они изучены рядом авторов<sup>177, 200, 201</sup>, которые смогли расщепить их на оптически активные изомеры через диастереомерные соли. Удобный способ получения сульфидов, заключающийся во взаимодействии соответствующего арсина с элементарной серой, предложен авторами работы<sup>177</sup>. Таким путем они получили из (+)-метилэтилфениларсина энантиомер его сульфида с тем же знаком вращения. Этим методом получены как рацемические формы<sup>202</sup> асимметричных сульфидов мышьяка (попытка разделить их хроматографическим способом<sup>203</sup> при помощи (+)-лактозы, (+)-глюкозы, (+)-крахмала, (+)-кварца ока-

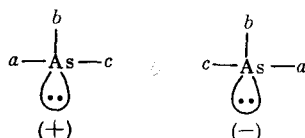


залась неудачной), так и оптически активные сульфиды<sup>204, 205</sup>.

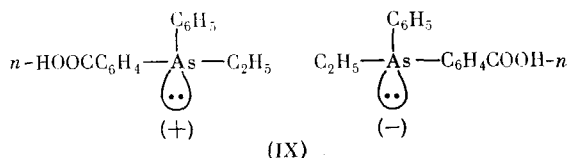
$\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ R' \text{---} As \text{---} \\ \diagdown \\ R'' \end{array} + S$			$\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ R' \text{---} As = S \\ \diagdown \\ R'' \end{array}$	
(+) или (—)			(+) или (—)	
R	R'	R''	$[\alpha]_D^{20}$ (+)	$[\alpha]_D^{20}$ (—)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <i>n</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH- <i>n</i>	3,84°	4,02°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <i>n</i>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH- <i>n</i>	7,32°	7,73°
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH- <i>n</i>	12,50°	9,31°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH- <i>n</i>	19,23°	16,93°

Показано, что присоединение серы к мышьяку осуществляется с сохранением знака вращения исходного антипода. Установлено, что нагревание полученных соединений в бензоле до 100°С не сопровождается рацемизацией. Однако при более высоких температурах наблюдается медленная рацемизация. Причина рацемизации заключается, вероятно, в том, что при высоких температурах энантиомеры сульфидов изомеризуются в соответствующие тиозефире<sup>206</sup>.

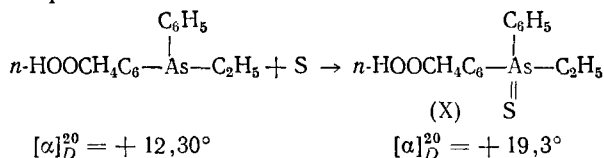
Полагают<sup>207</sup>, что (+)-антиподу соответствует такая конфигурация, в которой заместители расположены в порядке уменьшения их поляризуемости в ряду  $a > b > c$ . Расположение заместителей в обратном порядке будет соответствовать (—)-антиподу.



Согласно такой схеме, молекулы (+)- и (—)-антиподов этилфенил-*n*-карбоксифениларсина (IX) будут иметь следующий вид:

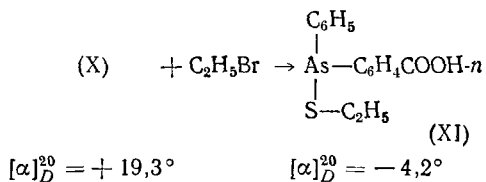


Относительная конфигурация (IX) изучена<sup>207</sup> с помощью реакции (+)-энантиомера с серой.

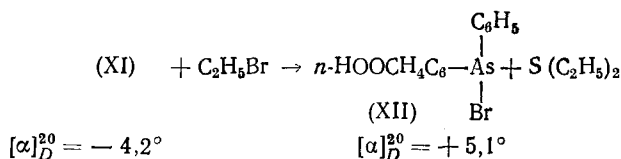


Образование (+)-антипода сульфида (X) с большим значением удельного вращения обусловлено увеличением асимметрии всей молекулы, так как реакция протекает с сохранением относительной конфигурации исходного продукта. Взаимодействие (+)-(X) с бромистым этилом приводит к образованию продукта с противоположным знаком вращения<sup>204</sup>. Это объясняется тем, что реакция протекает по бимолекулярному механизму, в результате чего затрагиваются связи асимметричного атома As и двух заместителей. Последние в процессе реакции располагаются в ином порядке, чем до реакции. Это сопровождается инверсией

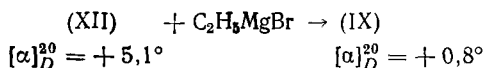
конфигурации и изменением знака вращения.



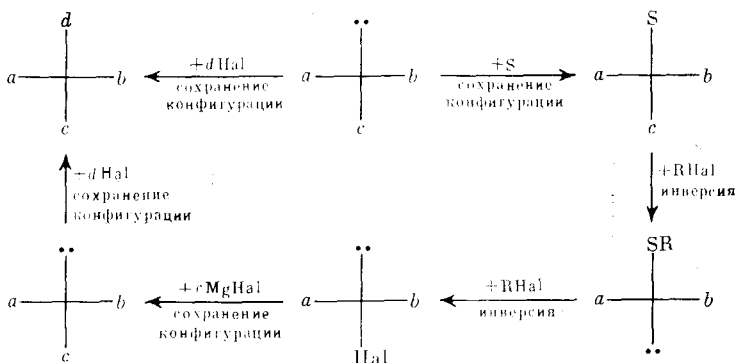
При действии бромистого этила (—)-(XI) подвергается дальнейшему превращению, в ходе которого образуется правовращающий фенил-*n*-карбоксифенилбромарсин (XII) <sup>207</sup>.



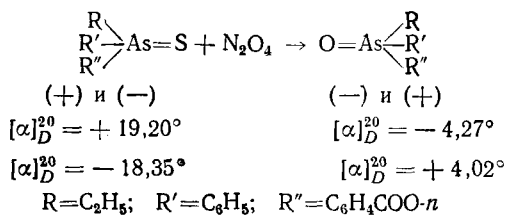
С этилмагнийбромидом (XII) образует соединение (IX) с тем же знаком вращения.



Рассмотренный цикл превращений осуществляется по схеме:

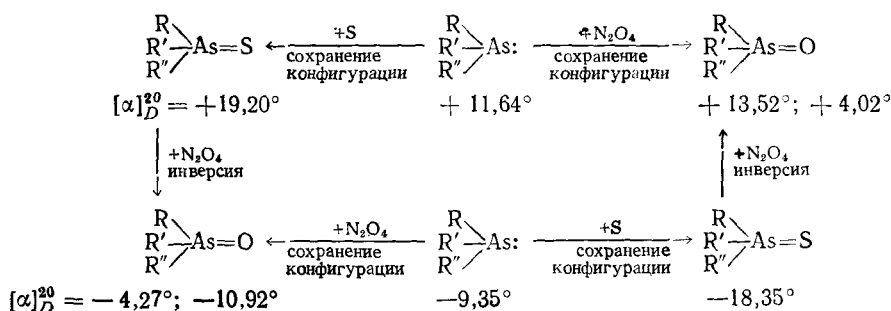


Реакция оптически активных сульфидов с  $\text{N}_2\text{O}_4$  <sup>198</sup> в нитрометане при  $-15^\circ\text{C}$  приводит к образованию соответствующих окисей с противоположным знаком вращения:



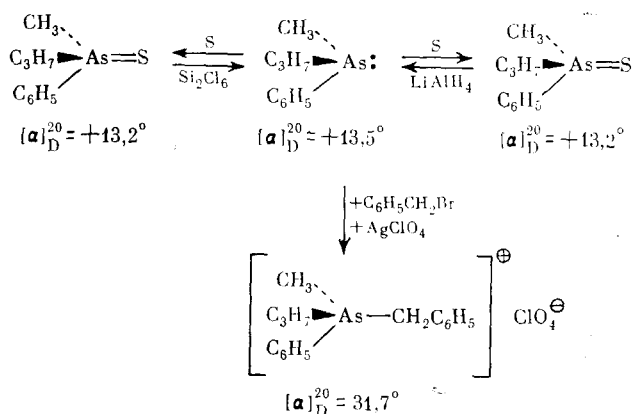
Эта реакция сопровождается обращением конфигурации, что следует из

приводимых ниже данных:

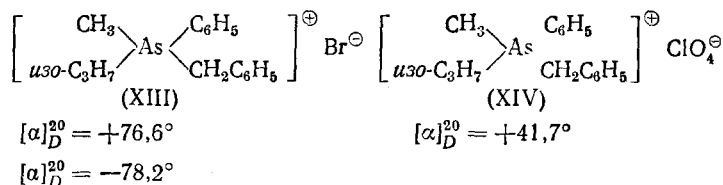


Оптически активные окиси ациклических фосфинов стереоспецифически восстанавливаются гексахлордисиланом до соответствующих фосфинов с обращением конфигурации<sup>208</sup>. Восстановление обладающего *R*-конфигурацией метил-*n*-пропилфениларсинсульфида гексахлордисиланом и алюмогидридом лития протекает с почти полным сохранением конфигурации у атома мышьяка<sup>209</sup>. Указанные превращения осуществлены в мягких условиях в тетрагидрофуране и ди-*n*-бутиловом эфире.

Стереоспецифическое превращение обсуждаемых соединений мышьяка иллюстрируется приведенной ниже схемой:

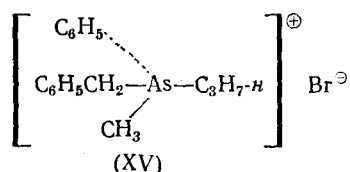


Абсолютная конфигурация солей хиральных метилизопропилфениларсония определена методом квазирацематов<sup>210</sup>. Указанные соли получены реакцией соответствующих диастереомеров кислых *D*-(—)- и *L*-(+)-арсонийдибензоилтартратов с бромидом и перхлоратом аммония в метаноле. В результате выделены право- и левовращающие бромиды (XIII) и правовращающий перхлорат (XIV) метилизопропилфенилбензиларсония:



Правовращающий бромистый метил-*n*-пропилфенилбензиларсоний

(XV) обладает S-конфигурацией<sup>211</sup>.



Однако при замене *n*-пропильного радикала на изопропильный молекулярная конфигурация может оказаться противоположной<sup>210</sup>. Из диаграмм (рис. 1) плавления смеси энантимеров бромистого метил-*n*-пропилфенилбензиларсония (XV) с  $[\alpha]_D^{20} +33,4^\circ$  и  $[\alpha]_D^{20} = -33,0^\circ$  видно, что

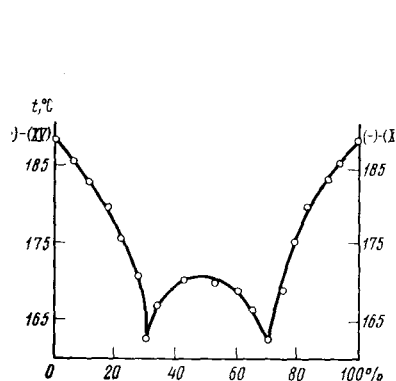


Рис. 1

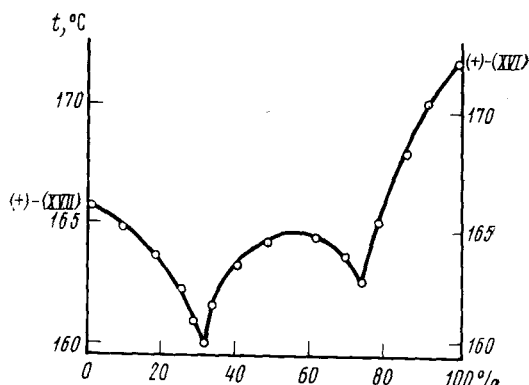


Рис. 2

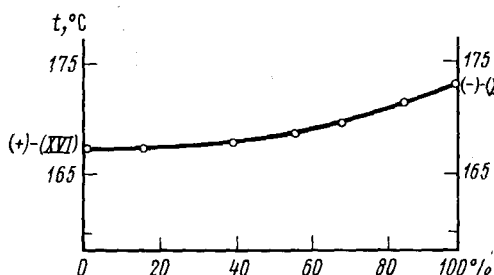


Рис. 3

Рис. 1. Диаграмма плавления смеси энантимеров бромистого метил-*n*-пропилфенилбензиларсония (XV)

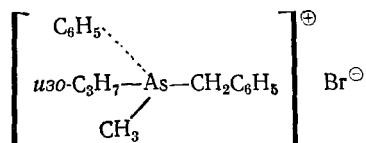
Рис. 2. Диаграмма плавления смеси тетрафенилборатов (+)-(XVI) и (+)-(XVII)

Рис. 3. Диаграмма плавления смеси тетрафенилборатов (+)- и (-)-(XVI)

энантимеры имеют *T. пл.*  $188^\circ\text{C}$ , рацемат плавится при  $170^\circ$ ; эвтектика отвечает такому составу вещества (XV): 31% (+)- и 69% (—)-изомеров.

Тетрафенилборонаты (XVI) право- и левовращающего метил-*n*-пропилфенилбензиларсония плавятся при  $172^\circ\text{C}$ , а тетрафенилборонат (+)-метилизопропилфенилбензиларсония (XVII) имеет *T. пл.*  $166^\circ$ . Диаграмма плавления (рис. 2), полученная при комбинации (XVI) и XVII в различных соотношениях, соответствует характерной для квазирацемата диаграмме, которой отвечают две эвтектики с *T. пл.*  $160^\circ$  и  $163^\circ$ . Это явление указывает на принадлежность компонентов смеси к противоположным конфигурациям. К такому же выводу можно прийти при сравнении диаграмм (рис. 3) плавления смесей (+)- и (—)-тетрафенилборонатов (XVI), взятых в различных соотношениях.

Исходя из приведенных выше аргументов следует заключить, что метилизопропилфенилбензиларсоний (XIII) обладает *R*-конфигурацией и имеет вид:

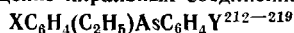


#### 4. Влияние заместителей в фенильном кольце на оптическую активность

Представляет определенный интерес установление связи между строением и величиной оптического вращения молекулы, которую можно проследить, вводя различные заместители в соединенное с асимметричным атомом ароматическое кольцо.

ТАБЛИЦА 3

Удельное вращение хиральных соединений мышьяка типа



||  
Z

X	Y	Z	$[\alpha]_D^{20}, ^\circ$	X	Y	Z	$[\alpha]_D^{20}, ^\circ$
H	<i>o</i> -COOH	НЭП*	+18,36; -18,45	H	<i>o</i> -COOH	S	+25,21; -24,81
H	<i>m</i> -COOH	НЭП	+16,63; -16,41	H	<i>m</i> -COOH	S	+23,75; -23,08
H	<i>p</i> -COOH	НЭП	+12,75; -11,86	H	<i>p</i> -COOH	S	+22,56; -21,98
H	<i>o</i> -COOCH <sub>3</sub>	НЭП	+25,27; -25,34	<i>o</i> -Br	<i>p</i> -COOH	S	+23,43; -23,12
H	<i>m</i> -COOCH <sub>3</sub>	НЭП	+22,61; -22,30	<i>m</i> -Br	<i>p</i> -COOH	S	+22,50; -21,88
H	<i>p</i> -COOCH <sub>3</sub>	НЭП	+17,44; -17,20	<i>p</i> -Br	<i>p</i> -COOH	S	+20,40; -19,33
<i>o</i> -Br	<i>p</i> -COOH	НЭП	+16,80; -16,20	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -NH <sub>2</sub>	S	+2,81; -2,78
<i>m</i> -Br	<i>p</i> -COOH	НЭП	+15,20; -14,91	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	<i>m</i> -NH <sub>2</sub>	S	+2,49; -2,40
<i>p</i> -Br	<i>p</i> -COOH	НЭП	+13,54; -13,10	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	S	+2,23; -1,94
<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -NH <sub>2</sub>	НЭП	+2,69; -2,34	—	—	—	—
<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	<i>m</i> -NH <sub>2</sub>	НЭП	+2,46; -2,03	—	—	—	—
<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	НЭП	+2,24; -1,72	—	—	—	—

\* НЭП — неподеленная электронная пара.

Из данных табл. 3 видно, что абсолютная величина удельного вращения *o*-, *m*- и *p*-карбокси-, карбометокси-, бром- и аминозамещенных ариларсинов и -сульфидов закономерно уменьшается<sup>212-217</sup>, хотя изменение подчас весьма незначительно. При сопоставлении величин оптического вращения карбоксипроизводных арсинов и их метиловых эфиров у последних наблюдается увеличение величины удельного вращения по сравнению с исходными арсинами. Это, по-видимому, связано с увеличением асимметрии молекулы за счет объемной сложноэфирной группы. У сульфидов происходит увеличение величины оптического вращения по сравнению с исходными энантиомерами арсинов. Это также может быть связано с увеличением асимметрии молекулы.

Можно предположить, что изменение величины оптической активности указанных соединений происходит вследствие стерического влияния<sup>218, 219</sup> заместителя на внутреннее вращение группировок, связанных с асимметричным атомом As. Процесс, очевидно, сопровождается изменением «нормального» угла поворота ароматических колец. Это предположение возникло при рассмотрении моделей Стюарта — Бриглеба. Близкое расположение карбоксильной группы к атому мышьяка в *орто*-

ТАБЛИЦА 4

Параметры молекулярных движений некоторых соединений трехвалентного мышьяка вида  $RR'AsC_6H_4R''$  по данным ЯМР<sup>220</sup>

R	R'	Подвижная группа	T (°C), соответствующая значению $T_{1\text{мин}}$	$T_{1\text{мин}}$ , мксек	$T_{1\rho}$ , сек	Энергия активации, переориентации, ккал/моль
Cl	Cl	H	-29	85	—	—
Cl	Cl	CH <sub>3</sub> - <i>m</i>	-23	58	—	—
Cl	Cl	OCH <sub>3</sub> - <i>o</i>	-85	54	$4,2 \cdot 10^{-13}$	3,35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>3</sub> - <i>n</i>	-23	52	$5,6 \cdot 10^{-15}$	4,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	OCH <sub>3</sub> - <i>n</i>	{ -105 -27 -83	{ 120 52 84	{ — — $4,2 \cdot 10^{-13}$	{ — — 3,35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> } N	{ -103 -46 -83 -134	{ 79 43 78 82	{ $5,6 \cdot 10^{-15}$ — $5,6 \cdot 10^{-15}$ —	{ 4,6 — 4,6 —

изомерах затормаживает внутреннее вращение групп вокруг оси As—C-связи, что сказывается на уменьшении возможности вращения фенильных радикалов и может способствовать увеличению оптической активности молекулы. В мета-замещенном соединении карбоксильная группа значительно удалена от асимметричного атома As, поэтому его влияние на установление заторможенной конформации и величину оптической активности уменьшается. В то же время стерические эффекты, обусловленные наличием двух фенильных радикалов, сохраняются, хотя для этильной группы имеется возможность свободного вращения. В молекуле *пара*-замещенного соединения влияние карбоксильной группы на величину оптической активности сведено до минимума, что подтверждается значением удельного вращения.

Возможность вращения фенильной группы вокруг связи As—C изучена <sup>220</sup> методом ЯМР. В качестве образцов использованы соединения трехвалентного мышьяка типа  $RR'AsCl$ ,  $RR'RR''As$  (табл. 4), где  $R=C_6H_5$ , *n*-, *m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *n*-, *o*-CH<sub>3</sub>O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $R'=C_2H_5$ ,  $R''=N(CH_3)_2$ , у которых измерены времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  и  $T_{1\rho}$ . Вторые моменты линии ЯМР вычислены из анализа сигналов солид-эхо. Измерения осуществлены на импульсном спектрометре ЯМР на частоте 27,5 Мгц в интервале температур  $-190^\circ C \div +20^\circ C$ .

Для всех исследованных образцов обнаружено по несколько областей релаксации, связанных с отдельными видами внутримолекулярного движения. При  $10^3 T^{-1}=6$  для всех арсинов, содержащих этильную группу, обнаруживается минимум на кривой зависимости времени релаксации от температуры, а для образцов, не имеющих ее, минимум при этой температуре отсутствует. Это дает возможность отнести данную область релаксации к переориентациям этильной группы вокруг связи As—C. Для веществ, содержащих метоксильную группу, обнаруживается минимум при  $10^3 T^{-1}=5,5$ , который связан с подвижностью метокси-группы. При  $10^3 T^{-1}=5,5$  для соединения, содержащего диметиламино-группу, обнаруживается область релаксации, связанная с ее вращением. При более высоких температурах для всех образцов обнаруживается период релаксации  $T_1$ , связанный с подвижностью молекулы в целом. В исследованных температурных условиях области релаксации, связанные с подвижностью фенильного кольца, не обнаружены. Отсутствие минимума на кривых температурной зависимости  $T_1$  и  $T_{1\rho}$  для соединений фенильной группой может указывать на большую степень заторможенности вращения ароматических колец. Следовательно, можно предположить, что сте-

рические факторы препятствуют переориентации ароматических групп и определяют угол их поворота. Это в свою очередь может быть одной из причин, определяющих угол вращения оптически активных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Барнард, Теоретические основы неорганической химии, «Мир», М., 1968.
2. W. C. Davies, J. Chem. Soc., 1935, 462.
3. К. А. Андрианов, И. Хайдук, М. М. Хананашвили, Успехи химии, 34, 27 (1965).
4. М. Я. Крафт, И. А. Башук, ДАН СССР, 65, 509 (1947).
5. М. П. Крафт, Г. М. Бородин, И. Н. Стрельцова, Ю. Т. Стручков, Там же, 131, 1074 (1960).
6. С. С. Бацанов, Ж. структ. химии, 5, 293 (1964).
7. Т. Н. Польшова, М. А. Порай-Кошиц, Там же, 7, 146 (1966).
8. T. L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths Sci. Publ., London, 1958.
9. L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication II, Chem. Soc., London, 1958.
10. J. Trotter, Canad. J. Chem., 41, 14 (1963).
11. Е. Н. Цветков, Д. А. Бочвар, М. И. Кабачник, Теор. эксп. химия, 3, 3 (1967).
12. H. A. Skinner, The Strengths of Metal-to-Carbon Bonds, in Advances in Organometallic Chemistry, v. 2, ed. F. G. A. Stone, R. West, Acad. Press, N. Y., 1964, p. 49.
13. E. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960, p. 85.
14. M. L. Huggins, J. Am. Chem. Soc., 1953, 4123.
15. C. T. Mortimer, H. A. Skinner, J. Chem. Soc., 1952, 4331.
16. H. A. Skinner, L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc., 40, 164 (1944).
17. D. N. Barnhart, Dissert. Abstr., 25, 3281 (1964).
18. J. Trotter, Z. Krist., 121, 81 (1965).
19. J. Trotter, Canad. J. Chem., 40, 1590 (1962).
20. J. Trotter, J. Chem. Soc., 1962, 2567.
21. J. Trotter, Canad. J. Chem., 41, 191 (1963).
22. L. J. Nugent, J. Chem. Phys., 37, 523 (1962).
23. N. Camerman, J. Trotter, Acta Cryst., 16, 922 (1963).
24. I. Donohue, G. Humphrey, V. Schomaker, J. Am. Chem. Soc., 69, 1713 (1947).
25. H. D. Springall, L. O. Brockway, Там же, 60, 996 (1938).
26. N. Camerman, J. Trotter, Acta Cryst., 41, 460 (1963).
27. E. J. Rosenbaum, D. I. Rubin, C. R. Sandberg, J. Chem. Phys., 8, 366 (1940).
28. W. R. Cullen, J. Trotter, Canad. J. Chem., 41, 2983 (1963).
29. J. Trotter, Acta Cryst., 16, 1187 (1963).
30. D. Sartain, M. R. Truter, J. Chem. Soc., 1963, 4414.
31. A. Camerman, J. Trotter, Там же, 1965, 730.
32. W. I. Lile, R. C. Menzies, Там же, 1950, 617.
33. M. Shindo, Y. Matsumura, R. Okawara, J. Organometal. Chem., 11, 299 (1968).
34. N. Camerman, J. Trotter, J. Chem. Soc., 1964, 219.
35. В. И. Соколов, О. А. Реутов, Успехи химии, 34, 3, 1965.
36. Г. Камай, Ж. общ. химии, 17, 2178 (1947).
37. M. M. Baig, W. R. Cullen, Canad. J. Chem., 39, 420 (1961).
38. W. R. Cullen, Там же, 38, 439 (1960).
39. W. R. Cullen, Там же, 38, 445 (1960).
40. W. R. Cullen, Там же, 39, 2486 (1961).
41. W. R. Cullen, N. K. Hota, Там же, 42, 1123 (1964).
42. F. G. Mann, B. B. Smith, J. Chem. Soc., 1951, 4544.
43. J. W. Reesor, G. F. Wright, J. Org. Chem., 22, 382 (1957).
44. G. Wittig, M. A. Jesaitiz, M. Clos, Ann, 574, 1 (1952).
45. A. Tzschach, G. Pacholke, Ber., 1964, 419.
46. H. Hartmann, H. Niemoller, W. Reiss, B. Karbstein, Naturwiss., 46, 321 (1959).
47. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, А. Н. Борисова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 1199.
48. И. Н. Азербайев, З. А. Абрамова, Ю. Г. Босьяков, Успехи химии, 43, 1384 (1974).
49. H. Gilman, S. Avakian, J. Am. Chem. Soc., 76, 4031 (1954).
50. H. Gilman, W. A. Gregory, S. M. Spatz, J. Org. Chem., 16, 1788 (1951).
51. R. C. Cass, G. E. Coates, R. G. Hayler, J. Chem. Soc., 1955, 4007.
52. H. Heaney, D. M. Heinekey, F. G. Mann, J. T. Millar, Там же, 1958, 3838.
53. T. E. Howell, S. A. Pratt, L. M. Venanzi, Там же, 1961, 3161.
54. D. Isacescu, C. Gruescu, Chem. Zentr., 1942, 2844.
55. F. G. Mann, J. Watson, J. Chem. Soc., 1947, 505.
56. T. F. Winmill, Там же, 101, 722 (1912).
57. Г. Х. Камай, Ж. общ. химии, 4, 184 (1934).

58. E. Roberts, E. E. Turner, F. W. Bury, J. Chem. Soc., 1926, 1443.
59. A. F. Hunt, E. E. Turner, Там же, 1925, 2667.
60. J. Seifter, J. Am. Chem. Soc., 61, 530 (1939).
61. T. F. Winmill, J. Chem. Soc., 1912, 722.
62. W. Steinkopf, G. Schwen, Ber., 54, 1437 (1921).
63. Г. Х. Камай, Ю. Ф. Гатилов, Ж. общ. химии, 31, 1844 (1961).
64. Г. Х. Камай, Ю. Ф. Гатилов, Там же, 31, 2882 (1961).
65. Г. Х. Камай, Ю. Ф. Гатилов, Там же, 32, 3170 (1962).
66. Ю. Ф. Гатилов, Л. Б. Ионов, Там же, 39, 1064 (1969).
67. Л. Б. Ионов, В. И. Корнев, Л. А. Куницкая, Там же, 46, 64 (1976).
68. A. E. Caddard, Derivatives of Arsenic, v. XI, part II, Textbook of Inorganic Chemistry, London, 1930.
69. E. Gryskewicz-Trochimowski, S. F. Sikorski, E. Zambrycki, Chem. Zentr., 1927, 912.
70. A. Tzschach, W. Lange, Z. anorg. allgem. Chem., 326, 280 (1964).
71. F. F. Blicke, F. D. Smith, J. Am. Chem. Soc., 51, 3479 (1929).
72. W. J. Dyke, G. Davies, W. I. Jones, J. Chem. Soc., 1931, 185.
73. W. I. Jones, W. J. Dyke, G. Davies, D. G. Griffiths, J. H. Webb, Там же, 1932, 2284.
74. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, В. Н. Струнин, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2008.
75. D. Seyferth, J. Am. Chem. Soc., 80, 1336 (1958).
76. W. Cochran, F. A. Hart, F. G. Mann, J. Chem. Soc., 1957, 2816.
77. I. I. Monayle, J. Org. Chem., 27, 3851 (1962).
78. H. N. Das-Gupta, J. Indian Chem. Soc., 14, 397 (1937).
79. M. Fild, O. Glemser, G. Christoph, Angew. Chem., 76, 953 (1964).
80. H. Hartmann, G. Nowak, Z. anorg. allgem. Chem., 290, 348 (1957).
81. L. Maier, D. Seyferth, F. G. Stone, E. G. Rockow, J. Am. Chem. Soc., 79, 5884 (1957).
82. W. I. Jones, W. C. Davies, S. F. Bowden, E. Edwards, V. E. Paris, L. H. Thomas, J. Chem. Soc., 1947, 1446.
83. H. D. Kaesz, S. L. Stafford, F. G. Stone, J. Am. Chem. Soc., 81, 6336 (1959).
84. Р. Н. Стерлин, Р. Д. Ятченко, А. Н. Рупкина, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН, 1991 (1960).
85. W. Voskwill, I. F. Arens, Rec. trav. chim., 83, 1301 (1964).
86. К. Н. Кузьмин, Л. А. Павлова, Ж. общ. химии, 39, 1068 (1969).
87. Г. Х. Камай, Ю. Ф. Гатилов, Там же, 35, 1239 (1965).
88. A. Michaelis, A. Reesc, Ber., 15, 2876 (1882).
89. F. F. Blicke, F. G. Mann, J. Chem. Soc., 1943, 547.
90. W. J. Pope, A. E. Turner, Там же, 1920, 1447.
91. F. F. Blicke, E. L. Kataline, J. Am. Chem. Soc., 60, 419 (1938).
92. W. M. Dehn, E. Williams, Am. Chem. J., 40, 103 (1908).
93. D. E. Worrall, J. Am. Chem. Soc., 52, 664 (1930).
94. D. E. Worrall, Там же, 62, 2514 (1940).
95. H. N. Das-Gupta, J. Indian Chem. Soc., 14, 397 (1937).
96. H. N. Das-Gupta, Там же, 15, 495 (1938).
97. D. R. Lyon, F. G. Mann, J. Chem. Soc., 1945, 30.
98. D. R. Lyon, F. G. Mann, G. H. Cookson, Там же, 1947, 662.
99. F. G. Holliman, F. G. Mann, J. Am. Chem. Soc., 60, 419 (1936).
100. J. Chatt, F. G. Mann, J. Chem. Soc., 1940, 192.
101. G. J. Burrows, E. E. Turner, Там же, 1921, 430.
102. W. R. Cullen, D. S. Dawson, G. E. Styan, J. Organomet. Chem., 3, 406 (1963).
103. R. C. Cookson, F. G. Mann, J. Chem. Soc., 1947, 618.
104. R. C. Cookson, F. G. Mann, Там же, 1949, 67.
105. F. G. Mann, A. I. Wilkinson, Там же, 1957, 3336.
106. W. R. Cullen, F. S. Dawson, G. E. Styan, Canad. J. Chem., 43, 3392 (1965).
107. W. R. Cullen, D. S. Dawson, P. S. Shaliwal, G. E. Styan, Chem. Ind. London, 1964, 502.
108. W. R. Cullen, L. G. Walker, Canad. J. Chem., 38, 472 (1960).
109. G. T. Morgan, D. C. Vinig, J. Chem. Soc., 1920, 777.
110. Л. Б. Ионов, Ю. Ф. Гатилов, И. П. Муканов, Л. Г. Кокорина, Ж. общ. химии, 44, 1737 (1974).
111. Г. Х. Камай, Там же, 5, 1402 (1935).
112. Г. Х. Камай, Там же, 6, 179 (1936).
113. Г. Х. Камай, Там же, 6, 1891 (1936).
114. Г. Х. Камай, Там же, 10, 735 (1940).
115. Ю. Ф. Гатилов, Г. Х. Камай, Р. Р. Шагидуллин, Там же, 36, 1670 (1966).
116. Ю. Ф. Гатилов, Г. Х. Камай, Л. Б. Ионов, Там же, 37, 1904 (1967).
117. М. Г. Краличкина, Ю. Ф. Гатилов, в сб. Некоторые аспекты стереохимии органических производных мышьяка, сб. 2, Уч. зап. Казанск. пед. ин-та, вып. № 63, Казань, 1968, стр. 48.



118. М. Г. Краличкина, Ю. Ф. Гатилов, Р. Р. Шагидуллин, Там же, стр. 38.
119. Ю. Ф. Гатилов, М. Г. Краличкина, Ж. общ. химии, 38, 1798 (1968).
120. Ю. Ф. Гатилов, М. Г. Краличкина, Там же, 39, 2473 (1969).
121. Л. Берг, Введение в термографию, Изд. АН СССР, М., 1962.
122. Ю. Ф. Гатилов, В. П. Ковырзина, М. Г. Краличкина, в сб. Некоторые аспекты стереохимии органических производных мышьяка, сб. 3, Уч. зап. Казанск. пед. ин-та, вып. № 88, Казань, 1971, стр. 30.
123. Ю. Ф. Гатилов, В. П. Ковырзина, Ж. общ. химии, 41, 567 (1971).
124. Ю. Ф. Гатилов, М. Г. Краличкина, В. П. Ковырзина, Там же, 41, 1291 (1971).
125. Ю. Ф. Гатилов, В. П. Перов, в сб. Некоторые аспекты стереохимии органических производных мышьяка, сб. 4, Уч. зап. Казанск. пед. ин-та, вып. № 123, Казань, 1973, стр. 87.
126. Г. Х. Камай, Л. П. Егорова, Ж. общ. химии, 16, 1521 (1946).
127. Г. Х. Камай, ДАН СССР, 74, 795 (1956).
128. Г. Х. Камай, Ф. М. Харрасова, Ж. общ. химии, 27, 958 (1957).
129. Я. Ф. Комиссаров, А. С. Сорокоумов, А. Я. Малеева, ДАН СССР, 56, 51 (1947).
130. Ю. Ф. Гатилов, Б. Е. Абалонин, З. М. Измайлова, в сб. Некоторые аспекты стереохимии органических производных мышьяка, сб. 4, Уч. зап. Казанск. пед. ин-та, вып. № 123, Казань, 1973, стр. 58.
131. И. М. Старшов, Г. Х. Камай, Ж. общ. химии, 24, 2044 (1954).
132. Г. М. Усачева, Г. Х. Камай, Там же, 40, 1306 (1970).
133. Ю. Ф. Гатилов, В. А. Перов, М. Г. Краличкина, Там же, 42, 2466 (1972).
134. А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд. АН СССР, М., 1952.
135. Ю. Ф. Гатилов, Г. Х. Камай, Л. Б. Ионов, Ж. общ. химии, 38, 370 (1968).
136. Ю. Ф. Гатилов, Л. Б. Ионов, Там же, 38, 2561 (1968).
137. Ю. Ф. Гатилов, Л. Б. Ионов, Там же, 39, 1064 (1969).
138. Ю. Ф. Гатилов, Л. Б. Ионов, Ф. Д. Ямбушев, Там же, 40, 2250 (1970).
139. Ю. Ф. Гатилов, Л. Б. Ионов, Л. Г. Кокорина, И. П. Муканов, Там же, 44, 172 (1974).
140. Ю. Ф. Гатилов, Ф. Д. Ямбушев, Н. Х. Тенишева, Там же, 43, 2405 (1973).
141. Ф. Д. Ямбушев, Ю. Ф. Гатилов, Н. Х. Тенишева, В. И. Савин, Там же, 44, 1730 (1974).
142. Ф. Д. Ямбушев, Ю. Ф. Гатилов, Н. Х. Тенишева, В. И. Савин, Там же, 44, 2205 (1974).
143. F. G. Mann, J. Chem. Soc., 1945, 65.
144. I. Meisenheimer, Ber., 57, 1744 (1924).
145. I. L. Finar, Organic Chemistry, v. II. Stereochemistry and Chemistry of Nature Products, London, 1960, p. 196.
146. R. E. Weston, J. Am. Chem. Soc., 76, 2645 (1954).
147. L. Horner, H. Winkler, Tetrahedron Letters, 1964, 461.
148. H. D. Munro, L. Horner, Там же, 26, 4621 (1970).
149. G. H. Senkler, I. K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., 94, 291 (1972).
150. L. Horner, W. Hofer, Tetrahedron Letters, 1965, 3281.
151. L. Horner, W. Hofer, Там же, 1965, 4091.
152. L. Horner, W. Hofer, Там же, 1966, 3323.
153. L. Horner, Helv. Chim. Acta, 49, 93 (1967).
154. R. D. Baechler, I. P. Casey, R. I. Cook, G. H. Senkler, I. K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., 1972, 2859.
155. R. D. Baechler, K. Mislow, Там же, 92, 3090 (1970).
156. I. B. Lambert, G. F. Jackson, D. C. Muller, Там же, 90, 6401 (1968).
157. A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow, Angew. Chem., 9, 400 (1970).
158. G. M. Campbell, J. Chem. Soc., 1956, 1976.
159. R. H. Rowman, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., 94, 2862, 1972.
160. G. M. Campbell, J. Chem. Soc., 1955, 1662, 3116.
161. F. M. Campbell, R. C. Poller, Там же, 1956, 1195.
162. G. M. Campbell, A. W. White, Там же, 1958, 1184.
163. M. S. Lesslie, E. E. Turner, Там же, 1934, 1170.
164. M. S. Lesslie, E. E. Turner, Там же, 1935, 1051, 1268.
165. M. S. Lesslie, E. E. Turner, Там же, 1936, 730.
166. Г. Камай, Ж. общ. химии, 5, 1402 (1935).
167. Г. Камай, Там же, 6, 176 (1936).
168. Г. Камай, Там же, 10, 733 (1940).
169. Г. Камай, Там же, 12, 104 (1942).
170. Г. Камай, Там же, 17, 2149 (1947).
171. M. S. Lesslie, E. E. Turner, J. Chem. Soc., 1949, 1183.
172. G. M. Campbell, I. K. Way, Там же, 1960, 5034.
173. G. M. Campbell, I. K. Way, Там же, 1961, 2133.
174. Л. Б. Ионов, Канд. дисс., ЛГПИ, Л., 1970.

175. Г. Камай, Г. М. Усачева, Успехи химии, 35, 1404 (1966).
176. L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, Tetrahedron Letters, 1961, 161.
177. L. Horner, H. Fuchs, Там же, 1962, 203.
178. L. Horner, A. Mentrup, Там же, 1961, 646.
179. L. Horner, H. Fuchs, Там же, 1963, 1573.
180. M. Grayson, P. T. Keough, G. A. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 81, 4803 (1959).
181. K. Mislow, A. Zimmerman, J. T. Melillo, Там же, 85, 594 (1963).
182. Ф. Д. Ямбушев, Ю. Ф. Гатилов, Н. Х. Тенишева, В. И. Савин, Ж. общ. химии, 44, 2499 (1974).
183. Л. Б. Ионов, Ю. Ф. Гатилов, И. П. Муканов, Л. Г. Кокорина, Там же, 44, 1874 (1974).
184. Г. Х. Камай, Л. А. Хисматуллина, ДАН СССР, 92, 69 (1953).
185. Г. Х. Камай, Л. А. Хисматуллина, Ж. общ. химии, 26, 3426 (1956).
186. Г. Х. Камай, Л. А. Хисматуллина, Изв. Каз. фил. АН СССР, 4, 79 (1957).
187. K. F. Kumli, W. E. McEwen, C. A. Van der Werf, J. Am. Chem. Soc., 81, 248 (1959).
188. Г. Х. Камай, Ж. общ. химии, 4, 184 (1934).
189. Г. Х. Камай, Ю. Ф. Гатилов, ДАН СССР, 137, 91 (1961).
190. Г. Камай, Е. И. Клабуновский, Ю. Ф. Гатилов, Г. С. Ходаков, Там же, 139, 1112 (1961).
191. Г. Камай, Ю. Ф. Гатилов, Ж. общ. химии, 34, 782 (1964).
192. D. Hellwinkel, Chem. Ber., 98, 576 (1965).
193. W. E. McEwen, J. Am. Chem. Soc., 86, 2378 (1964).
194. A. Blade-Font, C. A. Van der Werf, W. E. McEwen, Там же, 82, 2396 (1960).
195. Г. Виттиг, Успехи химии, 37, 1288 (1968).
196. L. Horner, H. Winkler, Tetrahedron Letters, 1964, 3271.
197. А. А. Топтыгин, Ю. Ф. Гатилов, в сб. Некоторые аспекты стереохимии органических производных мышьяка, сб. 2, Уч. зап. Казанск. пед. ин-та, вып. № 63, Казань, 1968, стр. 30.
198. Ю. Ф. Гатилов, Л. Б. Ионов, В. М. Гаврилов, Ж. общ. химии, 42, 1535 (1972).
199. Ю. Ф. Гатилов, Л. Б. Ионов, С. С. Молодцов, Там же, 42, 1535 (1972).
200. W. H. Mills, R. Raper, J. Chem. Soc., 1925, 2479.
201. W. C. Davies, F. G. Mann, Там же, 1944, 276.
202. Ю. Ф. Гатилов, Г. Х. Камай, Ж. общ. химии, 36, 55 (1966).
203. Ю. Ф. Гатилов, Докт. дисс., МГПИ, М., 1971.
204. Ю. Ф. Гатилов, Л. Б. Ионов, Г. Х. Камай, Ж. общ. химии, 38, 372 (1968).
205. Ю. Ф. Гатилов, в сб. Некоторые аспекты стереохимии органических производных мышьяка, сб. 2, уч. зап. Казанск. пед. ин-та, вып. № 63, Казань, 1968, стр. 53.
206. Ф. Д. Ямбушев, Ю. Ф. Гатилов, Там же, сб. 3, вып. № 88, Казань, 1971, стр. 21.
207. Ю. Ф. Гатилов, Там же, стр. 10.
208. K. Naumann, G. Zon, K. Mislov, J. Am. Chem. Soc., 91, 7012 (1969).
209. Л. Б. Ионов, Л. А. Куницкая, В. И. Корнев, Химия элементоорганических соединений, «Наука», Л., 1976, стр. 219.
210. Л. Б. Ионов, Л. А. Куницкая, И. П. Муканов, Ю. Ф. Гатилов, Ж. общ. химии, 46, 68 (1976).
211. L. Horner, H. Winkler, E. Meyer, Tetrahedron Letters, 1965, 789.
212. Ю. Ф. Гатилов, Л. Б. Ионов, Ф. Д. Ямбушев, Ж. общ. химии, 41, 570 (1971).
213. Ф. Д. Ямбушев, Ю. Ф. Гатилов, Н. Х. Тенишева, В. И. Савин, Там же, 44, 2499 (1974).
214. Ю. Ф. Гатилов, Ф. Д. Ямбушев, в сб. Некоторые аспекты стереохимии органических производных мышьяка, сб. 3, Уч. зап. Казанск. пед. ин-та, вып. № 88, Казань, 1971, стр. 15.
215. Ю. Ф. Гатилов, Ф. Д. Ямбушев, Н. Х. Тенишева, Ж. общ. химии, 43, 2273 (1973).
216. Ф. Д. Ямбушев, Канд. дисс., ЛГПИ, Л., 1971.
217. Ф. Д. Ямбушев, Ю. Ф. Гатилов, Н. Х. Тенишева, В. И. Савин, Ж. общ. химии, 44, 1734 (1974).
218. В. М. Потапов, А. П. Терентьев, Ж. общ. химии, 28, 3312 (1958).
219. В. М. Потапов, А. П. Терентьев, Р. И. Сарыбаева, Ж. общ. химии, 29, 3139 (1959).
220. Ф. Д. Ямбушев, М. Р. Зарипов, Г. Р. Еникеева, Н. К. Андреев, Ж. общ. химии, 47, 617 (1977).

Казанский государственный  
педагогический институт,  
Институт органической и  
физической химии имени А. Е.  
Арбузова КФАН СССР