

УДК 547.242

© 1991 г.

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АРБУЗОВСКОЙ И
РЕТРОАРБУЗОВСКОЙ РЕАКЦИЙ В РЯДУ ОРГАНИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДНЫХ МЫШЬЯКА**

Абалонин Б. Е.

Обобщены результаты исследований, связанных с попытками осуществления арбузовской и ретроарбузовской реакций в ряду эфиров арсенистых кислот, а также окисей и сульфидов третичных арсиков. Обсуждены общие закономерности и отличительные особенности этих превращений и сопровождающих их реакций в зависимости от окружения атома мышьяка, природы электрофильного реагента и условий взаимодействия; с единых позиций обсуждены последние и ранее известные результаты.

Библиография – 88 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2593
II. Попытки осуществления реакции Арбузова в ряду эфиров кислот As (III)	2593
III. Ретроарбузовская реакция в ряду органических производных As (V)	2600
IV. Заключение	2614

I. ВВЕДЕНИЕ

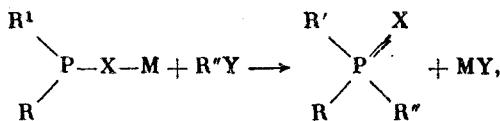
Проблема нуклеофильной реакционной способности и ее связь с природой нуклеофильного центра, характером его окружения и степенью координации является одной из важнейших и актуальнейших проблем современной химии. Исследование основных закономерностей и специфики взаимодействия мышьякогранических нуклеофилов с электрофильными реагентами представляет особый интерес и в связи с попытками осуществления в ряду органических производных мышьяка превращения аналогичного известной в химии фосфора реакции Арбузова. Не меньший интерес вызывает оказавшийся более характерным для соединений четырехкоординированного мышьяка процесс, протекающий в обратном направлении и получивший название ретроарбузовской реакции [1].

К настоящему времени в этой области, разрабатываемой усилиями отечественных исследователей, накоплен достаточно обширный материал [1–12]. Однако до сих пор рассматривались отдельные, подчас противоречивые аспекты этой проблемы, что затрудняет понимание полученных результатов. В рамках данного обзора эти вопросы анализируются с единых позиций в свете работ последних лет.

**II. ПОПЫТКИ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ АРБУЗОВСКОЙ РЕАКЦИИ
В РЯДУ ЭФИРОВ КИСЛОТ As (III)**

После открытия А. Е. Арбузовым реакции, превратившейся в один из важнейших синтетических методов химии фосфорографических соединений [13], предпринимались неоднократные попытки осуществить подобное превращение в ряду органических производных ближайшего аналога фосфора – мышьяка. С одной стороны, эти попытки были обусловлены тем важным значением, которое приобрела реакция Арбузова в химии фосфора. С другой стороны, имелись некоторые основания полагать, что подобная реакция в ряду эфиров кислот трехвалентного мышьяка, в принципе, воз-

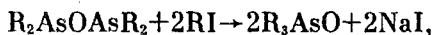
можна. Действительно, хорошо известной реакции Михаэлиса-Беккера [14]



$R, R' = \text{Alk, Ar, AlkO}; R'' = \text{Alk, Ac};$

$X = O, S; Y = \text{Hal}; M = \text{металл}$

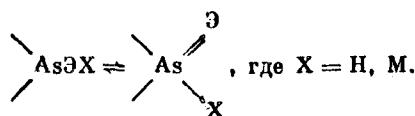
в химии мышьяка может соответствовать одна из важнейших в арсенале синтетических методов этого элемента реакций — реакция Мейера и ее модификации, предложенные Оже, Шеллером, Бартом и др. [14].



$R, R' = \text{Alk}; \text{Hal} = \text{Cl, Br, I.}$

Сущность процесса здесь, как и у производных фосфора, сводится к повышению степени координации центрального атома, которое сопровождается появлением новой связи C—Э и возникновением группировки Э(O), где Э=P, As. Близки и условия проведения этих реакций.

Если судить по аналогичным производным фосфора, то с самого начала возникает вопрос о существовании у соединений мышьяка таутомерии:



Однако вопрос этот практически не изучен. Для соединений фосфора, как известно [15], таутомерное равновесие сильно сдвинуто вправо.

В отличие от фосфористой кислоты мышьяковистая кислота является трехосновной. Ее трехзамещенные соли хорошо известны. Это дает право предположить, что равновесие таутомерного превращения, если оно в ряду производных трехвалентного мышьяка имеет место, сдвинуто в сторону соединений с более низкой степенью координации центрального атома.

Необходимость применения щелочной среды, несмотря на целый ряд побочных процессов, является общей характерной особенностью рассматриваемых превращений. Это, очевидно, связано с большей устойчивостью производных четырехкоординированного мышьяка в щелочной среде.

В то же время, как хорошо известно [16], устойчивость высшего валентного состояния *p*-элементов IV периода, как и в других подгруппах периодической системы Д. И. Менделеева, оказывается заметно ниже, чем в III периоде. Поэтому можно ожидать, что для производных мышьяка превращения, сопровождающиеся повышением степени его координации, должны быть менее характерными, чем для фосфорных аналогов.

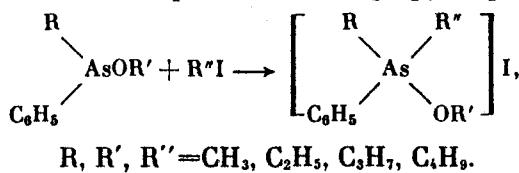
Действительно, опыты по изомеризации эфиров кислот As(III), проведенные в условиях осуществления реакции Арбузова, дали отрицательный результат: при нагревании эквимолярных количеств алкильных эфиров фенил- и дифенилмышьяковистых кислот с иодистым метилом и этилом в течение довольно длительного (до 18 ч) времени при температурах 100—120° С изомеризация не наблюдалась [2].

Аналогичные опыты были проведены практически со всеми возможными классами эфиров кислот трехвалентного мышьяка: полными эфирами мышьяковистой кислоты $(RO)_3As$, где $R=Alk$, Ar , алкильными и арильными эфирами алкиларсоновых кислот $RAs(OR_2)$, эфирами диалкил- и алкилфениларсенистых кислот $RR'AsOR''$ [2].

Несмотря на варьирование условий реакции и соотношения реагентов, ни в одном из случаев зафиксировать изомеризацию не удалось.

В то же время рядом авторов отмечались случаи, когда при взаимодействии эфиров кислот трехвалентного мышьяка с алкилгалогенидами наблюдалось образование кристаллических продуктов. Первым на это явление обратил внимание Камай с соавт. [2], однако структура образовавшихся продуктов осталась невыясненной. Отмечалось также взаимодействие триэтилсиликатного эфира этиларсенистой кислоты с иодистым метилом, которое протекает с образованием кристаллического продукта по составу близкого к триметилэтиларсонию [2].

Позже [17] при взаимодействии алкильных эфиров алкилфениларсенистых кислот с алкилгалогенидами выделены кристаллические продукты, которым по данным анализа на мышьяк и галоген была приписана структура солей диалкилфенилалоксиарсония. Авторы полагали, что реакция протекает аналогично первой стадии перегруппировки Арбузова:



Вслед за этим появились сообщения о выделении солей триалкилалоксиарсония в реакции эфиров диалкиларсенистых кислот с галогеналкилами [2]. Авторы для подтверждения структуры образующегося продукта также пользовались лишь данными элементного анализа на мышьяк и галоген.

Таким образом, для эфиров трехвалентного мышьяка, в состав которых входит только одна алкооксигруппа, реакция, аналогичная перегруппировке Арбузова, как будто бы останавливалась на первой стадии.

В то же время обращал на себя внимание тот факт, что некоторые свойства продуктов взаимодействия эфиров диалкил- и фенилалкиларсенистых кислот с алкилгалогенидами не вполне соответствовали свойствам, ожидаемым для солей алкооксиарсония. Так, иодистые диалкилфенилалоксиарсонии при нагревании с разбавленной азотной кислотой обменивали иодид-анион на нитрат-анион без изменения состава катиона, содержащего алкооксигруппу [2]. В то же время хорошо известно, что алкооксигруппа у атома мышьяка довольно чувствительна к гидролизу.

Указанные противоречия потребовали более широкого исследования продуктов, которым приписывалось строение алкооксиарсониевых солей. Такого рода исследования и были предприняты впоследствии [6]. Их результатом был неожиданный вывод об отсутствии в рассматриваемых кристаллических продуктах алкооксигруппы. Данные ИК- и ПМР-спектров, результаты кондуктометрии, сопоставление физико-химических характеристик и данные более полного элементного анализа продуктов реакции свидетельствовали об образовании в результате взаимодействия не солей алкооксиарсония, как ранее предполагалось, а хорошо известных солей четвертичного арсония, не содержащих алкооксигруппу:



Очевидно, отсутствие возможности использования методов спектроскопии, небольшая разница в содержании элементов в близких по структуре

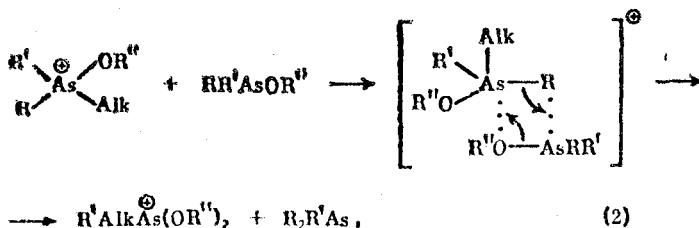
соединениях $[R'R_2AsOAlk]X$ и $[R'R_2AsAlk]X$, а также напрашивавшаяся аналогия с первой стадией перегруппировки Арбузова склонили авторов, начавших впервые работать в этой области, к той структуре образующихся продуктов, которую в рассматриваемых реакциях казалось столь естественным ожидать.

Дальнейшие исследования этой реакции, проведенные на нескольких сериях эфиров диалкил- и фенилалкиларсенистых кислот [18], показали, что состав образующихся солей четвертичного арсония не зависит от природы углеводородного остатка, входящего в эфирную группу. Это позволило из числа возможных схем взаимодействия исключить схемы, предполагающие обмен углеводородными остатками между алcoxигруппой эфира и алкилгалогенида:



Из возможных схем, предложенных для объяснения образования четвертичных арсониевых солей в этой реакции, наиболее вероятными представляются две. По одной из них (схема 1) повышение степени координации атома мышьяка происходит уже на первой стадии [6, 9]

Схема 1



Образовавшийся кation алкоксиарсония, будучи неустойчивым к нуклеофильной атаке, превращается в соответствующий третичный арсин под действием второй молекулы исходного эфира (схема 1, стадия (2)). Появление третичного арсина в присутствии алкилгалогенида приводит к образованию четвертичных солей арсония (схема 1, стадия (3)).

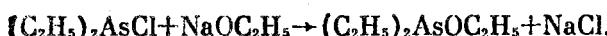
Другой возможный путь взаимодействия (схема 2) заключается в диспропорционировании исходного эфира, которое также приводит к появлению третичных арсинов и, как следствие этого — к выделению четвертичных арсониев в качестве конечных продуктов [6] (схема 1, стадия 3).

Схема 2



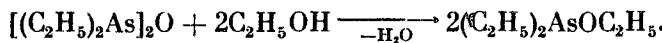
Поскольку механизм реакции остался невыясненным, позже было предпринято исследование ее кинетики [19]. Определенные по дифференциальному методу частные порядки реакции для случая этилового эфира диэтиларсенистой кислоты и иодистого этила в ацетоне при 50° С оказались близкими к единице, что позволяло сделать вывод об общем втором порядке. Сравнительно простую кинетику взаимодействия, которое, очевидно, не может быть столь же простым, авторы объяснили наличием лимитирующей стадии, вероятнее всего, в начале процесса.

Далее выяснилось, что на кинетические данные оказывает влияние способ получения исходного этилового эфира диэтиларсенистой кислоты.

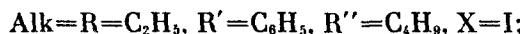


В случае более простого и поэтому чаще всего используемого метода содержащиеся в продуктах реакции примеси галогенарсина и третичного арсина искажают кинетику процесса.

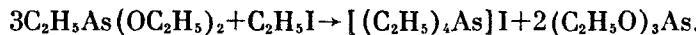
При получении исходного эфира из бис-(диэтиларсина)оксида данные кинетического исследования оказываются более стабильными и приводят к воспроизведимым результатам [9, 19].



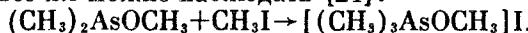
Следует отметить, что оба рассматриваемых в качестве наиболее вероятных пути образования солей четвертичного арсония предполагают появление в реакционной смеси одних и тех же продуктов — эфиров арсонистых кислот — $R'As(OR'')_2$. Несколько позже эти эфиры удалось выделить [20]



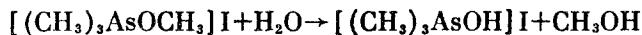
Интересно, что возможность образования солей четвертичного арсония по аналогичной реакции была обнаружена и для эфиров арсонистых кислот [9].



Дальнейшие исследования показали, что в случае пизших эфиров ди-алкиларсонистых кислот в достаточно мягких условиях образование солей аллоксиарсонаия все же можно наблюдать [21].



Структура продукта подтверждалась данными ИК- и ПМР-спектроскопии. Однако наряду с полосами, свидетельствующими о наличии группировки $\geq AsOC \leq$ (655, 1013 см⁻¹), обнаруживаются признаки гидроксила, что авторы связывают с примесью соединения, возникающего вследствие гидролиза:



С повышенной чувствительностью солей аллоксиарсонаия к гидролизу связывалось также образование солей гидроксиарсонаия и при взаимодействии этилового эфира дициклогексиларсонистой кислоты с иодистым этилом [9].

На примере этилового эфира диэтиларсонистой кислоты также отмечался случай образования трудноразделимой смеси, содержащей, по мнению авторов, соль аллоксиарсонаия. Однако, в качестве примеси здесь предполагался уже другой продукт — четвертичная арсониевая соль, не содержащая аллоксигруппы [20].



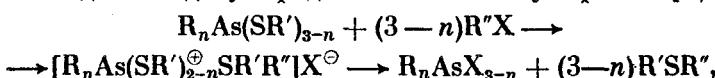
На основании этого было сделано предположение, что иодистый тетраэтиларсоний образуется из соответствующей аллоксиарсониевой соли, т. е. реализуется схема 1 (см. выше). Однако такая трактовка по-видимому не является бесспорной, поскольку совместное выделение двух продуктов не всегда означает, что один из них образуется из другого. Наиболее убедительным подтверждением данной схемы мог бы стать опыт непосредственного превращения соли аллоксиарсонаия в четвертичную арсониевую соль, который пока осуществить не удалось.

Менее уязвимой представляется схема 2, предполагающая возможность диспропорционирования исходных эфиров. Это свойство эфиров кислот

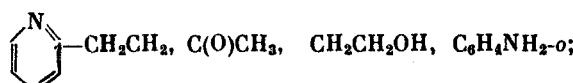
As(III) было подтверждено методом ГЖХ [22]. Полученные с помощью хроматографии результаты свидетельствуют о том, что диспропорционирование является существенно важным свойством эфиров арсенистых кислот, с которыми нельзя считаться при анализе превращений, протекающих с их участием. Присутствие в реакционной смеси галогеналкилов способных связать возникающий третичный арсин в выделяющуюся в осадок соль четвертичного арсония, можно рассматривать как фактор, способствующий диспропорционированию.

В то же время делать окончательный вывод относительно путей образования солей четвертичного арсония в этой реакции было бы преждевременным.

В ряду тиоэфиров кислот трехвалентного мышьяка также предпринимались попытки осуществления превращения аналогичного реакции Арбузова. Однако и здесь они не имели успеха: появление рядом с атомом мышьяка другого нуклеофильного центра — атома серы, очевидно, приводит к изменению направления атаки электрофила и реакция завершается образованием диалкилдисульфидов либо солей сульфония [8, 23].

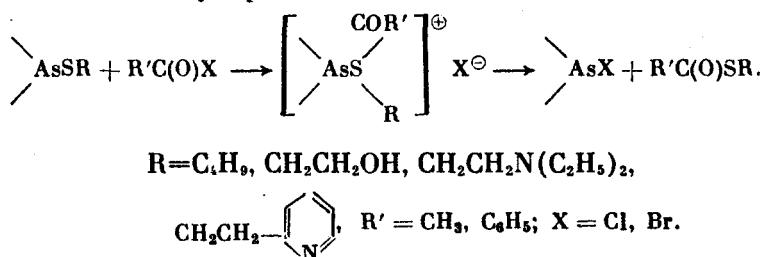


$R = C_2H_5, C_6H_5, NH(C_6H_4)_2; R' = C_2H_5, C_4H_9,$

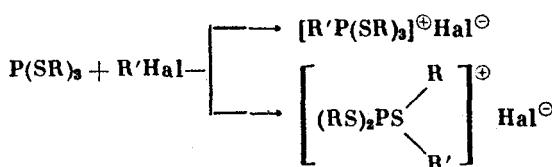


$R'' = CH_3, C_2H_5; X = Br, I; n = 0, 1, 2.$

Аналогично, с разрывом связи $As-S$, реагируют с тиоэфирами галогенангидриды карбоновых кислот [5]. Как и в случае алкилгалогенидов реакция протекает по атому серы

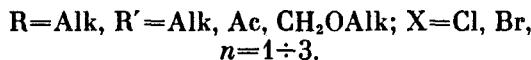


Такое течение реакции не является неожиданным, поскольку даже тиофосфиты, в которых атом фосфора более нуклеофильен по сравнению с мышьяком в тиоэфирах соответствующих кислот As(III), в аналогичных условиях могут алкилироваться как по фосфору, так и по сере [24–33].

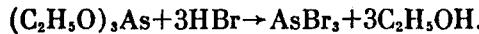
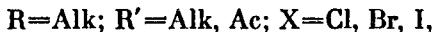
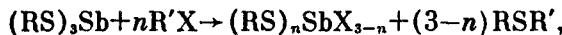


Эти данные интересно сопоставить с превращениями эфиров сурьмянистой кислоты под действием галогенпроизводных [34]



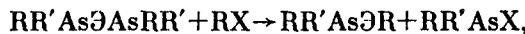


Здесь предполагается образование на промежуточной стадии оксониевого соединения и сам процесс рассматривается как разновидность реакции Вильямсона — взаимодействие алкоголятов с алкилгалогенидами. По мнению автора в ряду производных вида $(RO)_2\mathcal{E}$ ($\mathcal{E}=P, As, Sb$) меняется полярность связи $\mathcal{E}-O$: у фосфитов ($\mathcal{E}=P$) в качестве нуклеофильного центра выступает атом фосфора, у эфиров сурьмянистой кислоты ($\mathcal{E}=Sb$) — атом кислорода. Подобный подход подтверждается и результатами других превращений [34]

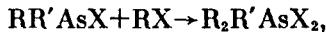


Возвращаясь к эфирам арсенистых кислот, интересно отметить попытку алкилирования их ангидридов $(RR'As)_2\mathcal{E}$ ($\mathcal{E}=O, S$) [35], которые можно рассматривать как производные эфиров $RR'As\mathcal{E}R''$ при $R''=AsRR'$. Предполагалось, что наличие системы из трех взаимосвязанных нуклеофильных центров может изменить соотношение их нуклеофильностей и сделать первую стадию арбузовской реакции в этом ряду более вероятной.

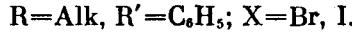
Однако как выяснилось, и в этом случае взаимодействие протекает более сложно и завершается образованием солей четвертичного арсония и галогенарсина; при использовании тиоангидридов реакция требует более жестких условий и сопровождается побочными процессами



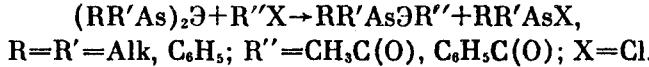
при $\mathcal{E}=O$ [35]:



при $\mathcal{E}=S$ [36]:



В аналогичных реакциях с участием хлорангидридов карбоновых кислот были выделены соответствующие эфиры и галогенарсии [35]



Таким образом, приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что даже в ряду наиболее нуклеофильных представителей эфиров кислот As(III) и их производных реакция, подобная арбузовской, в сходных условиях не имеет места, а протекает как более сложный процесс, сопровождающийся разрывом связи $\text{As}-\mathcal{E}$ ($\mathcal{E}=O, S$).

Несспособность эфиров кислот As(III) реагировать с галогенпроизводными подобно своим фосфорсодержащим аналогам, очевидно, объясняется заметным снижением нуклеофильности при переходе от фосфора к мышьяку [6]. Существенным обстоятельством является и заметно более высокая чувствительность атома мышьяка к индуктивному влиянию заместителей [37]. Из всех возможных типов эфиров кислот As(III): $R_2As(OR'')$, $RAs(OR')_2$, $As(OR')_3$ отчетливо выраженную способность к реакции с алкилгалогенидами обнаруживают лишь эфиры арсенистых кислот

$R_2As(OR')$, в то время как у соответствующих производных фосфора реакция Арбузова, хоть и с разной скоростью, протекает как у эфиров фосфинистых кислот, так и у полных фосфитов. Можно предположить, что у фосфора в большей степени, чем у мышьяка снижение электронной плотности компенсируется за счет привлечения НЭП кислорода аллоксигрупп на d -орбитали центрального атома. В то же время несмотря на обильную литературу, предполагающую сопряжение с участием d -орбиталей атома фосфора, существует достаточно обоснованное мнение о незначительной роли подобных эффектов в образовании связей [38]. В связи с этим в качестве альтернативы было бы полезным выяснить возможность проявления α -эффекта («сверхнуклеофильности») как особенности, свойственной некоторым производным фосфора в отличие от мышьяксодержащих аналогов. Наличие НЭП на атоме, непосредственно связанным с нуклеофильным центром, является, как известно [39, 40], одним из важнейших факторов, определяющих порядок нуклеофильности. Однако литературные данные, способные подтвердить отклонение от закона Брендстеда для эфиров кислот Р(III), обнаружить не удалось.

Среди других причин, объясняющих различие в поведении эфиров кислот Р(III) и As(III), нельзя не отметить уникальную природу возникающей в реакциях этого типа связи фосфор — кислород в фосфорильной группе. Высокая термодинамическая устойчивость этой связи (прочность ее оценивается в 552 кДж/моль) является одной из движущих сил реакции Арбузова (прочность связи As—O) оценивается в 443 кДж/моль [41]). Наконец, возникающие в ходе подобных реакций новые связи Э—С в случае, если Э=Р, оказываются более прочными (примерно на 40,2 кДж/моль), тогда как разрывающиеся связи Э—ОС у эфиров кислот As(III) — более лабильны. Последнее обстоятельство накладывает особый отпечаток на свойства этих эфиров, сообщая им, в отличие от фосфорных аналогов, повышенную гидролитическую неустойчивость, а промежуточным продуктам, содержащим аллоксигруппу у атома мышьяка — способность к различного рода побочным реакциям существенно усложняющим ход процесса.

Очевидно, этими же особенностями можно объяснить более выраженную склонность производных четырехкоординированного мышьяка к превращениям, протекающим с понижением его валентности.

III. РЕТРОАРБУЗОВСКАЯ РЕАКЦИЯ В РЯДУ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ As (V)

1. Реакции соединений, содержащих арсенильную группу

Первые сведения о возможности превращения эфиров кислот четырехкоординированного атома мышьяка, протекающих с понижением его валентности, были известны еще до открытия А. Е. Арбузовым реакции, носящей его имя.

Так, Крафт [2] еще в 1867 г. показал, что при нагревании до 230° С смеси мышьяковой кислоты с тетраэтооксисилианом происходит восстановление мышьяка до трехвалентного состояния.

Однако, лишь в 1947 г. Комиссаров с соавт. [42] поняли, что превращение эфиров алкиларсениновых кислот при нагревании до температуры порядка 200° С аналогично процессу, протекающему в направлении обратном реакции Арбузова:

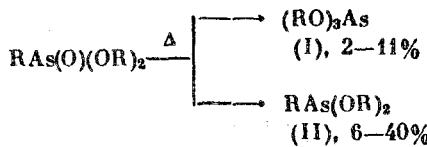


Изомеризация сопровождалась образованием спиртов и фракции, в которой содержание мышьяка было более высоким, чем у соответствующих триалкиларсенинов.

Эти работы явились отправной точкой для развернувшихся в последнее время исследований по изучению возможности осуществления в ряду кислородных производных четырехкоординированного мышьяка, превращений, протекающих в направлении, обратном реакции Арбузова.

Действительно, более широкое изучение поведения окисей триалкиларсина [4], эфиров диалкиларсиновых и алкиларсоновых кислот [2, 4] при температурах близких к 200° С подтвердило выводы о термической неустойчивости кислородных производных As(V). При этом выяснились некоторые особенности, связанные прежде всего с достаточно сложным характером превращений.

Так, при пиролизе эфиров алкиларсоновых кислот наряду с продуктами изомеризации (I) [2, 4], выход которых оказался вообще незначительным и редко превышал 10%, наблюдалось образование продуктов восстановления — соответствующих эфиров алкиларсонистых кислот (II):



Авторы указывают также на образование в реакции спирта с радикалом, входящим в алcoxигруппу исходного эфира. При пиролизе дибутилового эфира метиларсоновой кислоты обнаружено присутствие карбонильного соединения, которое реагировало с 2,4-динитрофенилгидразином [4].

Эфиры диалкиларсиновых кислот оказались еще менее устойчивыми к термическим воздействиям и разлагались с осмолением уже при попытках их перегонки [2, 4]. Необходимо отметить, что образование продуктов изомеризации авторами в этом случае почти не наблюдалось. Кроме продуктов восстановления — соответствующих эфиров диалкиларсонистых кислот — удалось идентифицировать спирты, содержащие углеводородный остаток алcoxигруппы, а также диалкиларсиновые кислоты. Из продуктов окисления бутилового эфира диэтиларсонистой кислоты в результате термического разложения дибутиловый эфир этиларсоновой кислоты был выделен с выходом 8%.

Основными продуктами пиролиза окисей третичных арсина, как выяснилось [4], являются также продукты восстановления — соответствующие третичные арсины и спирты. В меньших количествах наблюдалось образование продуктов изомеризации — эфиров диалкиларсонистых кислот:

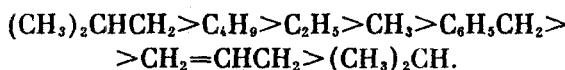


Авторы допускают возможность реакции диспропорционирования, поскольку из пиролизата окиси метилдибутиларсина был выделен трибутиларсин.

Таким образом, более подробное исследование термических превращений производных, содержащих арсенильную группу, указывало на сложность протекающих процессов. Выход продуктов изомеризации был, как правило, ниже 10%, значительная часть исходного вещества осмолялась.

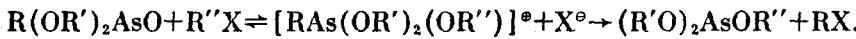
Более высокий выход продуктов изомеризации (32–46%) наблюдался при пиролизе диэтилового эфира этиларсоновой кислоты и дибутилового эфира бутиларсоновой кислоты, полученных методом этерификации [3, 4]. Авторы приходят к выводу, что примесь соединений селена, ранее применявшихся для получения исходных эфиров As(V), катализирует побочные окислительно-восстановительные процессы, сопровождающие изомеризацию. Методом термографии было показано, что реакция протекает в одну стадию и в зависимости от характера окружения атома мышьяка темпе-

ратура начала превращения (ТНП) колеблется в пределах 115–282° С. С увеличением длины и разветвленности углеводородных заместителей ТНП возрастает. По данным термографии построен ряд устойчивости эфиров при повышенных температурах в зависимости от строения углеводородного остатка, связанного с атомом мышьяка:

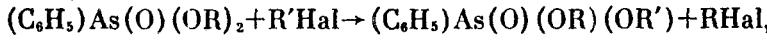
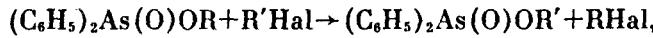


Дальнейшие исследования ретроарбузовской реакции в ряду эфиров арсиновых кислот показали, что при добавлении небольших количеств электрофильных реагентов (алкилгалогенидов, солей и кислот) превращение начинается при более низких температурах, а выход продуктов изомеризации возрастает до 50–63% [3, 4]. Данные термографии свидетельствовали о двустадийности процесса и об отсутствии влияния на температуру начала превращения добавок нуклеофильных реагентов (этилата натрия, пиридина). Повышение удельной электропроводности при смешении реагентов на два порядка указывало на промежуточное образование продукта ионного типа.

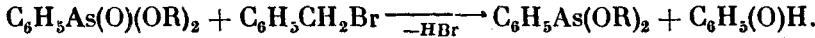
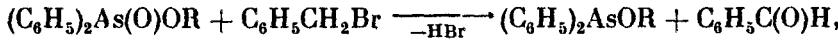
Изучение кинетики изомеризации эфиров алкиларсоновых кислот под действием галогеналкилов [3] свидетельствовало об общем втором порядке реакции, что вместе с результатами термографических исследований [3, 4] позволило сделать вывод о превращении, протекающем в направлении противоположном реакции Арбузова:



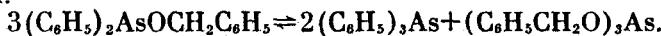
Позднее были исследованы аналогичные превращения в ряду эфиров диалкиларсиновых кислот [1, 43]. Добавление алкилгалогенидов и здесь заметно снижает ТНП. Использование газожидкостной хроматографии позволило сделать более полный анализ образующихся продуктов. При отсутствии в исходных эфирах относительно менее прочных связей $As-C_{Alk}$ основным направлением процесса является обмен углеводородными остатками алcoxигруппы и алкилгалогенида, если реакцию проводить в условиях непрерывной отгонки образовавшихся летучих продуктов (выход 75–95%).



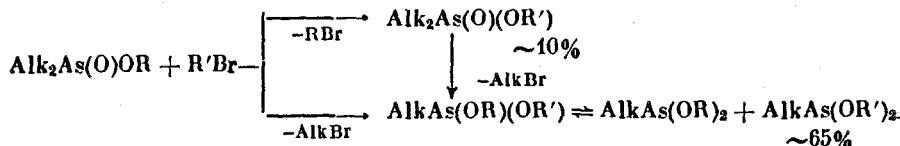
Параллельно протекают процессы, которые авторы относят к окислительно-восстановительным:



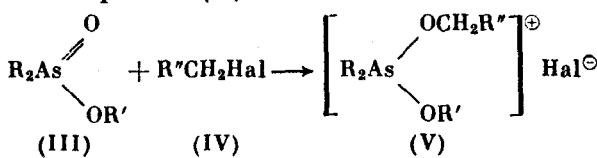
При $R=C_6H_5CH_2$ такое течение реакции становится преобладающим, хотя и требует более жестких условий. В этих условиях в продуктах реакции появляется и трифениларсин, что авторы связывают с диспропорционированием:



В случае эфиров, содержащих менее прочные связи $\text{As}-\text{C}_{\text{alk}}$, преобладающим направлением становится ретроарбузовская реакция, сопровождающаяся процессами симметризации и обмена

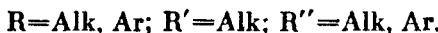
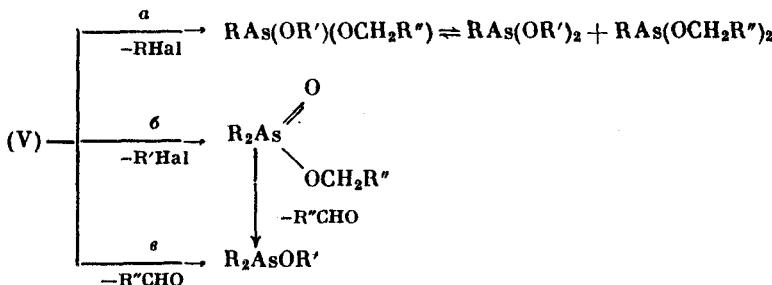


Авторы приходят к выводу, что независимо от природы выделенных продуктов первая стадия реакции заключается в образовании соответствующей соли алкооксиарсония (V)



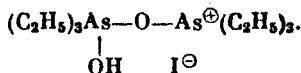
Образование этой соли подтверждается ростом электропроводности при смешении реагентов (III) и (IV).

Дальнейшие превращения промежуточного продукта (V) определяются природой участников реакции и условиями ее проведения:



Направление *a* (ретроарбузовская реакция) наиболее характерно для эфиров, содержащих алкильную группу у атома мышьяка. При отсутствии алкильных групп ($\text{R}=\text{Ar}$) преобладающим становится направление *b*, если создать условия для смещения равновесия, удаляя образующийся более летучий галогеналкил. Окислительно-восстановительным реакциям (направление *c*), по мнению авторов [1, 43] благоприятствует повышение температуры. Таким образом, в ряду эфиров, имеющих хотя бы одну связь $\text{As}-\text{C}_{\text{Alk}}$, ретроарбузовская реакция при соответствующих условиях может стать основным направлением превращения.

Иная ситуация сложилась при попытках осуществления ретроарбузовской реакции в ряду окисей третичных арсинов. Как выяснилось, при взаимодействии окиси триэтиларсина с иодистым изопропилом и изобутилом вместо ожидаемых эфиров арсиныстых кислот образуются кристаллические вещества, анализ которых указывал на состав $\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{As}_2\text{O}_2\text{I}$ [44]. Полученному продукту вначале придавали структуру иодистого триэтил-(триэтилоксиарсокси)арсония



Однако, впоследствии было показано, что точнее строение продуктов реакции отражается формулой, предполагающей наличие симметричной межмолекулярной водородной связи [7, 44]:



Подробное исследование кинетики этой реакции проводилось на примере взаимодействия окиси трифениларсина с иодистым бутилом [45]. Общий порядок реакции оказался равным 3 при частном порядке по исходной окиси — 2. В случае окиси диэтил-*n*-диметиламинофениларсина, для которой в реакции с иодистым бутилом вместо аддукта $(\text{R}_2\text{R}'\text{AsO})_2\text{HI}$ наблюдалось образование соли гидроксиарсония $[\text{R}_2\text{R}'\text{AsOH}] \text{I}$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$,

$R' = n-(CH_3)_2NC_6H_5$, постоянство константы скорости достигалось при обработке кинетических данных по уравнению второго порядка. Несмотря на снижение общего порядка реакции, такое течение реакции авторы объяснили более глубокими превращениями и повышенной основностью исходной окиси [7, 44].

Из нескольких возможных схем, объясняющих пути образования аддуктов вида $(R_2R'AsO)_2HX$ в реакциях окисей третичных арсинов с галогеналкилами, авторы остановились на схеме 3, предполагающей возникновение в качестве промежуточного продукта соли аллоксиарсония способной в дальнейшем по необратимой реакции (схема 4) превращаться в конечные продукты [44, 45].

Схема 3

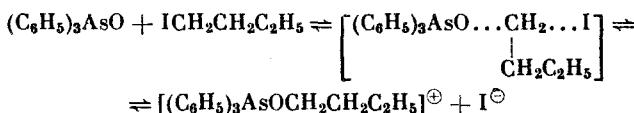
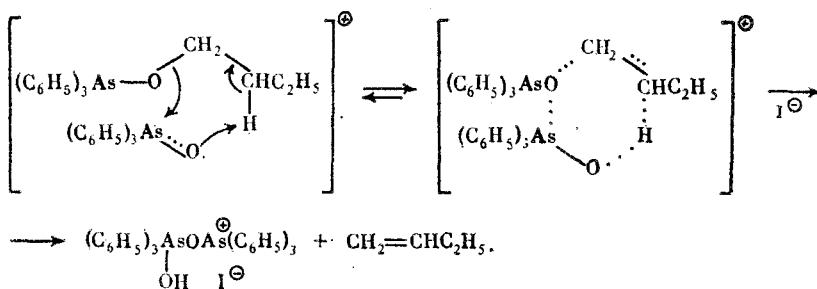
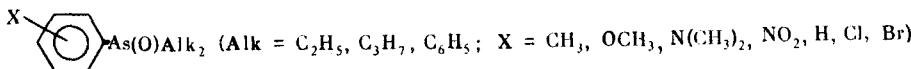


Схема 4



Как показали дальнейшие исследования [44, 46], аддукты вида $(R_2R'AsO)_2HHal$ образуются при использовании довольно широкого круга реагентов. В реакциях с окисями триалкиларсинов Alk_3AsO ($Alk = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, C_6H_{11}$ -цикло), а также окисями ряда диалкиларсинов



были использованы галогеналкилы $RHal$ нормального и разветвленного строения ($R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, iso-C_4H_9, CH_2C_6H_5$; $Hal = I, Br, Cl$). Образование солей гидроксиарсония вместо аддуктов 2:1 имело место лишь в нескольких случаях. В связи с этим были предприняты попытки показать, что соли гидроксиарсония появляются в результате разложения этих аддуктов [7, 44].



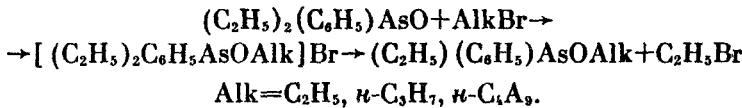
Однако осуществить подобное превращение не удалось. Это заставило авторов признать, что выделение солей гидроксиарсония в реакциях окисей третичных арсинов с галогеналкилами нельзя объяснить более глубокими превращениями и что причины появления этих солей остаются неясными.

Анализируя первые результаты, полученные при исследовании превращений окисей третичных арсинов под действием галогеналкилов важно отметить, что в подавляющем большинстве случаев в этих реакциях ис-

пользовались лишь иодистые алкилы [44–46], а выход кристаллических продуктов, как правило, был далеко не количественным. Лишь для окисей триметил- и триэтиларсина в реакции с иодистым метилом выход составлял соответственно 61,7 и 65,6%, тогда как во всех остальных случаях он колебался в пределах от 25 до 50%.

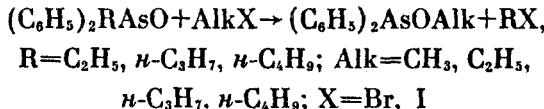
Анализ газообразных продуктов реакции свидетельствовал об образовании олефинов, что находилось в согласии с предложенной схемой 4. Однако при использовании иодистого метила наряду с этиленом отмечалось присутствие метана и этана [7]. Это указывало на наличие побочных процессов.

Что же касается жидкой части реакционной смеси, в которой следовало искать продукты ретроарбузовской реакции, то вопрос о ее составе некоторое время оставался в стороне. Это можно объяснить неожиданным образованием кристаллических продуктов необычной структуры — $(R_2R'AsO)_2HHal$. Лишь позже было обнаружено, что при взаимодействии окиси диэтилфениларсина с бромистыми алкилами могут быть выделены эфиры этилфениларсенистой кислоты с выходом до 70% [47]. Тем самым была впервые показана возможность осуществления в ряду окисей третичных арсинов превращения обратного реакции Арбузова:



Несколько позже аналогичное направление реакции отмечалось и для окисей триалкиларсинов (выход эфиров составлял лишь ~10%) [48]. Однако близость температур кипения продуктов реакции не позволила получить результаты, которые можно было бы признать достаточно отчетливыми.

Дальнейшие исследования проводились на примере окисей дифенилалкиларсинов [49]. Прежде всего были получены свидетельства того, что эта реакция в данном ряду может осуществляться как основной процесс, сопровождающийся образованием эфиров дифениларсенистой кислоты с выходом до 65%.



Важной особенностью этих превращений, впервые отмеченной в данных исследованиях, является образование наряду с эфирами дифениларсенистой кислоты соответствующих галогенарсинов [11, 49].

Окись трифениларсина, не содержащая в своем составе алкильных групп, способных отщепляться под действием галогенпроизводных с активированным галогеном вида $HalCH_2Z$ (где $Z = C(O)OCH_3, C(O)OC_2H_5, CN, C(O)CH_3; Hal = Cl, Br$) вместо аддуктов состава $(Ph_3AsO)_2HHal$ (2 : 1) образует соли гидроксиарсония $[Ph_3AsO\cdot]Hal$ ($Ph_3AsO \cdot HHal$) (1 : 1) [50].

Аналогичные соли гидроксиарсония были выделены при использовании обычных бромистых алкилов при более жестких условиях взаимодействия [50]. Это наводило на мысль о том, что образование кристаллических аддуктов 2 : 1 — $(Ph_3AsO)_2HHal$ или 1 : — $Ph_3AsO \cdot HHal$ определяется природой галогена в исходном галогенпроизводном.

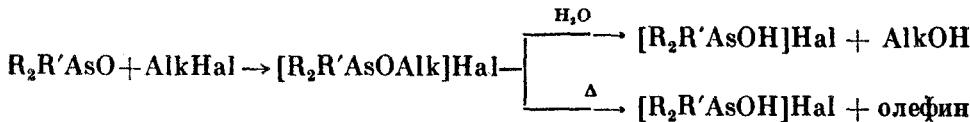
Эти факты вместе с упомянутой выше возможностью образования в исследуемых процессах в качестве побочных продуктов галогенарсинов позволили выдвинуть следующие предположения:

— образование солей алкооксиарсония $[R_2R'AsOAlk]Hal$ является первой стадией процесса, независимо от природы выделенных продуктов;

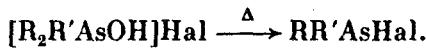
— появление аддуктов $(R_2R'AsO)_2HHal$ является следствием взаимодействия соли гидроксиарсония $[R_2R'AsOH]Hal$ с исходной окисью $R_2R'AsO$:



— сами соли гидроксиарсония появляются в результате разложения или гидролиза промежуточно возникающих солей аллоксиарсония:

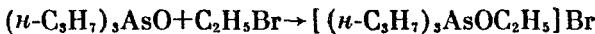


— выделение галогенарсинов наряду с эфирами кислот трехвалентного мышьяка в тех случаях, когда имеет место реакция обратная арбузовской, связано с разложением термически неустойчивых солей гидроксиарсония, возникающих в качестве побочных продуктов реакции:



Центральное звено этих превращений — образование на первой стадии промежуточного продукта — соли аллоксиарсония $[R_2R'AsOAlk]Hal$. Попытки выделения этих солей в реакциях окисей третичных арсинов с галогеналкилами были безуспешными. Трудность выделения подобных продуктов объяснялась их неустойчивостью, связанной с повышенной реакционной способностью катиона аллоксиарсония [1, 3, 4, 7].

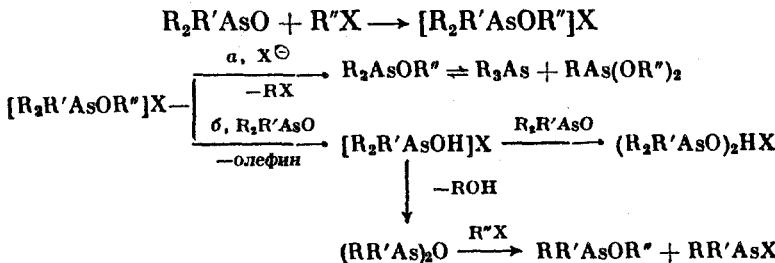
Тем не менее, снижение положительного заряда на атоме мышьяка в этом катионе при замене фенила на алкил, введение менее нуклеофильного бромид-аниона вместе с применением тщательной осушки растворителей и посуды позволило зафиксировать на одном из примеров образование соли аллоксиарсония [51].



Аналогичным образом получили подтверждение и другие предположения (см. выше). Так, синтез и изучение термических превращений солей гидроксиарсония составили предмет специального исследования [52].

Эти результаты позволили представить общую схему превращений окисей третичных арсинов под действием галогеналкилов как единый процесс, ход и направление которого определяются окружением атома мышьяка [53—55].

Схема 5



Более основные окиси триалкиларсинов ($R=R'=Alk$) реагируют преимущественно как основания, подвергая дегидрогалогенированию галогеналкилы (схема 5, направление б). Ретроарбузовская реакция (схема 5, направление а) в этих условиях если и имеет место, то реализуется лишь как побочный процесс. В случае менее основных окисей диалкилфенил- и дифенилалкиларсинов ($R=Alk$, $R'=C_6H_5$; $R=C_6H_5$, $R'=Alk$) вклад на-

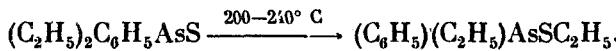
правления *a*, приводящего к продуктам ретроарбузовской реакции, заметно возрастает, тогда как направление *b* играет роль побочного процесса. В случае окиси трифениларсина, не содержащей способной к расщеплению связи As—C_{Ar}, единственным остается направление *b*.

Представленная выше схема превращений окисей третичных арсинов под действием галогенпроизводных позволяет объединить имеющиеся в этой области данные, рассматривая их как различные стороны единого достаточно сложного и взаимосвязанного процесса, некоторые стадии которого достойны дальнейшего изучения. Особый интерес в этом плане представляют процессы элиминирования, которые, как известно, часто сопровождают нуклеофильное замещение. Так, в специально поставленных опытах на примере окиси трифениларсина была исследована возможность α - и β -элиминирования возникающих на промежуточной стадии солей аллоксиарсония [56]. Обнаружение третичных арсинов, олефинов и альдегидов в продуктах реакции свидетельствует о необходимости считаться с подобными процессами, хотя вклад их может оказаться небольшим (~6–10%).

2. Ретроарбузовская реакция в ряду сульфидов третичных арсинов

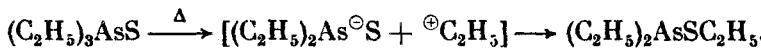
Сульфиды третичных арсинов являются единственными представителями тиоарсенильных соединений для которых превращения, протекающие с понижением валентности атома мышьяка, исследованы в настоящее время. Это можно объяснить неудачными попытками синтеза эфиров кислот четырехкоординированного мышьяка, содержащих группу $\geqslant\text{As}(\text{S})$, хотя в последнее время здесь наметился определенный прогресс [57–59].

Первые сведения о пиролизе сульфидов третичных арсинов были опубликованы в 1966 г. [60]. Как выяснилось, пиролиз сульфида диэтилфениларсина в запаянной трубке и в вакууме приводит к образованию продукта изомеризации с выходом 6–9%:



Термическое разложение сульфидов триалкиларсинов протекает аналогично. Так, при нагревании сульфидов триэтил-, трипропил-, метилдипропиларсина в вакууме при температуре 200°С в течение 1 ч с выходом 20–26,8% были получены соответствующие эфиры диалкилтиоарсенистых кислот [60, 61]. О выделении других продуктов пиролиза не сообщалось, хотя образование сложной реакционной смеси, как и при пиролизе окисей, было очевидным.

Исследование разложения сульфида триэтиларсина методом ДТА с одновременной записью изменения электропроводности показало наличие двух экзо-эффектов [61]. Положение первого из них совпадало по времени с возрастанием электропроводности. Это позволило сделать вывод о гетеролитическом разрыве связи As—C с последующим образованием тиоэфира:

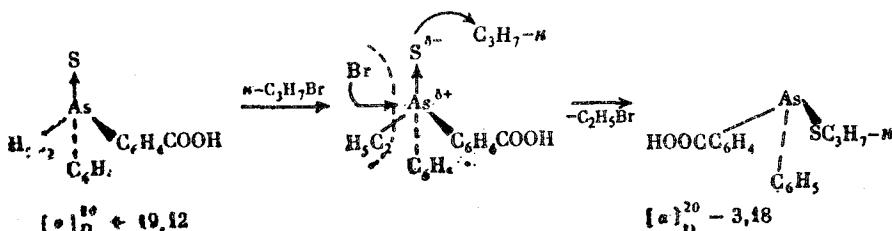


Аналогичные результаты получены при исследовании методом ДТА термической изомеризации сульфидов трипропил-, дипропилметил-, диэтилфениларсина [5, 8, 61].

Как выяснилось при дальнейших исследованиях, добавление к сульфидам третичных арсинов небольших количеств (до 0,1 г-моль) алкилгалогенидов и солей приводит к существенному снижению температуры начала превращения [5, 8, 62]. При этом заметно возрастает выход продуктов ретроарбузовской реакции. Так, при действии бромистого этила на ди-

пропилфениларсисульфид в соотношении 1 : 1 при температуре 100° С в течение 2,5 ч эфир пропилфенилтиоарсенистой кислоты был выделен с выходом 60 %. Сульфиды триалкиларсина под действием галогеналкилов превращались в соответствующие тиоэфиры с выходом 25–67 % [8, 62].

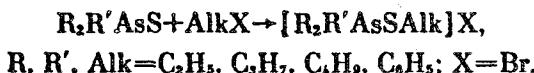
Ретроарбузовская реакция в ряду сульфидов третичных арсина была использована с целью получения асимметрических эфиров вида $RR'AsSR''$ [63]. При этом отмечалось изменение знака вращения исходных (энантиомерных) сульфидов на противоположный



Следует отметить, что эфиры тиоарсенистых кислот были не единственными продуктами, выделенными в ходе ретроарбузовской реакции с участием сульфидов третичных арсина. В ряде случаев отмечалось образование в качестве побочных продуктов соответствующих моногалогенарсина, содержание которых возрастало с увеличением температуры, времени контактирования и при переходе от бромистых алкилов к иодистым [5, 8, 62, 64].

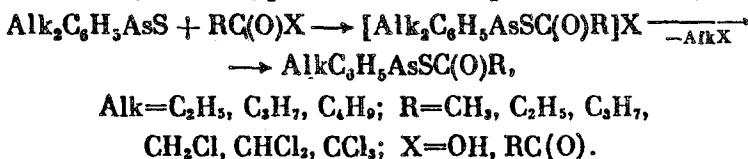
При взаимодействии сульфида этилфенил- α -нафтиларсина с иодистым метилом кроме соответствующего эфира тиоарсенистых кислот были выделены диэтил- α -нафтиларсина, дифенил- α -нафтиларсисульфид и свободная сера [65].

Для подтверждения двустадийности ретроарбузовской реакции осуществлен синтез возникающих на промежуточной стадии солей алкилтиоарсона [66]

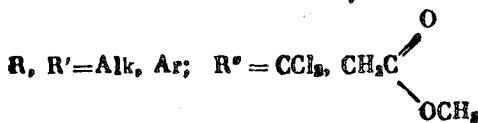


Разложением этих солей с выходом до 50 % удалось получить соответствующие эфиры тиоарсенистых кислот.

Ретроарбузовская реакция в ряду сульфидов третичных арсина наблюдалась и при использовании в качестве электрофильных реагентов органических кислот, их ангидридов и галогенпроизводных [67, 68]

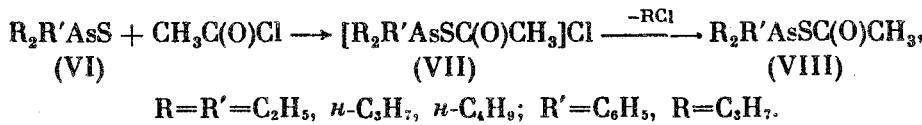


При использовании в качестве электрофила четыреххлористого углерода и алкиловых эфиров хлоругольной кислоты авторы также исходят из аналогичной схемы реакции

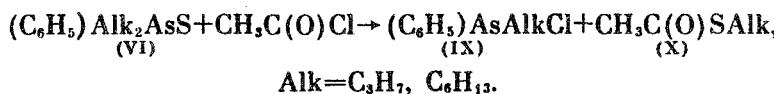


Отмечен более сложный характер указанных превращений, требующий их дальнейшего изучения.

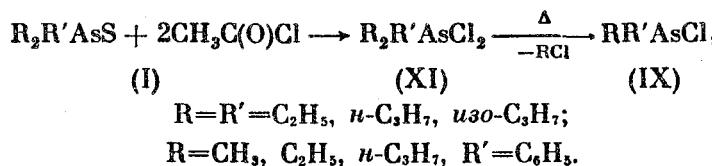
Взаимодействие сульфидов третичных арсинов с галогенацилами исследовано достаточно подробно [69–71]. В случае хлористого ацетила при проведении реакции в растворителе образуется тиоацетиларсени (VIII) (бензол) [8] либо хлористый ацетилтиоарсоний (VII) (ацетон) [8, 70].



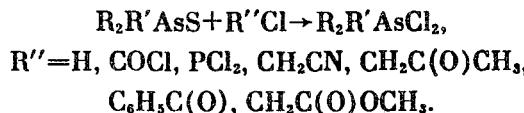
При проведении той же реакции без растворителя были выделены соответствующие хлорарсины и S-алкильные эфиры тиоуксусной кислоты [69].



Отсутствие в продуктах реакции тиоацетиларсенинов (VII) наблюдалось и при повторном воспроизведении этих опытов [71]. В этом случае вместо промежуточного продукта (VII) выделялись дихлориды третичных арсенинов (XI), а вместо тиоацетиларсенинов (VII) — соответствующие хлорарсенины (IX).

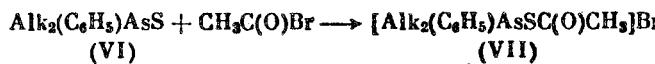


Образование дихлоридов третичных арсинов (XI) отмечалось и в целом ряде других случаев [72].



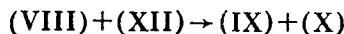
Учитывая, что аналогичные превращения известны и для окисей третичных арсинов [73], можно предположить, что здесь имеет место альтернативный по отношению к ретроарбузовской реакции процесс, протекающий без изменения валентности мышьяка.

Взаимодействие с бромистым ацетилом приводит к образованию более сложной смеси продуктов [69, 74].



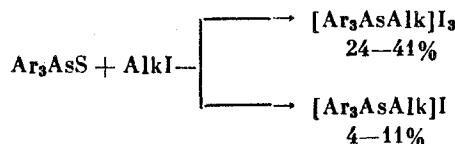
При соотношении исходных компонентов 1:1 взаимодействие протекает довольно энергично при комнатной температуре и завершается образованием продуктов (VIII) и (X), загрязненных галогеналкилом (XII). При избытке бромистого ацетила (2:1) и увеличении времени контак-

тирования реакция, по мнению авторов, протекает глубже, что не позволяет выделить тиоацетиларсина (VIII) в чистом виде, либо снижает его выход. Отсюда делается вывод, что галогенарсина (IX) образуется за счет вторичных превращений

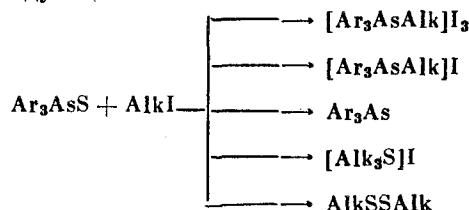


Параллельно с упомянутыми исследованиями и независимо от них взаимодействие сульфидов третичных арсинов с алкилгалогенидами изучала еще одна группа авторов [75–77].

Используя в качестве исходных сульфиды триариларсинов, содержащие более прочные связи As—C_{Ar}, эти авторы показали, что при избытке иодистых алкилов (1:8, ацетон, кипячение 15–50 ч) реакция протекает без изменения валентности атома мышьяка:

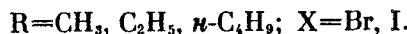
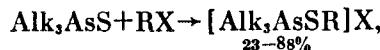


В случае сульфида трифениларсина и иодистого метила с выходом 6% удалось выделить один из серосодержащих продуктов — иодистый триметилсульфоний. Кроме того, предполагается присутствие в реакционной смеси диалкилдисульфидов и третичных арсинов. Таким образом, результаты взаимодействия сульфидов триариларсинов с алкилгалогенидами можно выразить следующей схемой

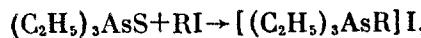


Важно отметить, что в упомянутых опытах использовались лишь наиболее активные иодистые алкилы, поскольку попытки применения бромистых алкилов приводили к выделению не вступившего в реакцию исходного сульфида.

Сульфиды триалкиларсинов оказались более реакционноспособными в реакциях алкилирования. При взаимодействии в мягких условиях достаточно быстро образовывались соли алкилтиоарсония:

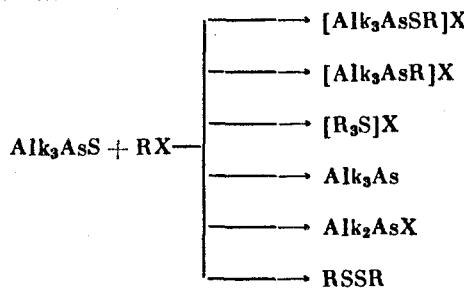


В более жестких условиях снова выделялись не содержащие серу соли четвертичного арсония, например:



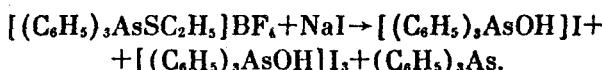
Невозможность выделения соответствующих триодидов объяснялось их растворимостью в реакционной среде. Попытки идентифицировать серосодержащие продукты не дали отчетливых результатов. Лишь в случае иодистого метила из реакционной смеси удалось выделить иодистый три-

метилсульфоний. При взаимодействии сульфида триэтиларсина с бромистым *n*-пропилом была получена широкая фракция, содержащая, по мнению авторов, диэтилбромарсцин, триэтиларсцин и ди-*n*-пропилсульфид. Таким образом, полученные данные свидетельствовали об образовании в реакции сульфидов триалкиларснов с галогеналкилами еще более сложной реакционной смеси:

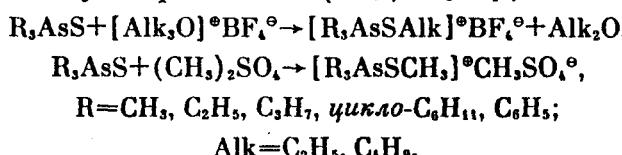


Кристаллические продукты взаимодействия были выделены и идентифицированы, жидкие продукты разделить не удалось. Образование последних подтверждалось лишь косвенно: четвертичные соли арсония могут возникать из триалкиларснов, а соли сульфона — из диалкилдисульфидов.

Сравнение состава продуктов, выделенных при алкилировании сульфидов триарил- и триалкиларснов, свидетельствует о том, что эти реакции имеют общий характер. Основные отличия заключаются в возможности разрыва связи As—C в случае триалкиларсансульфидов (образование галогенарснов), а также в появлении в этом случае промежуточно образующихся солей триалкил(алкилтио)арсония. Трудности, связанные с выделением аналогичных солей триарил(алкилтио)арсония, авторы объяснили снижением устойчивости этих солей под влиянием электроноакцепторного действия фенильных групп и высокой нуклеофильностью аниона. Действительно, тетрафторборат трифенил(этилтио)арсония оказался вполне устойчивым соединением: добавление к раствору этого соединения в ацетоне носителя более нуклеофильных анионов — иодида натрия — приводило к разложению соли в связи со снижением ее устойчивости



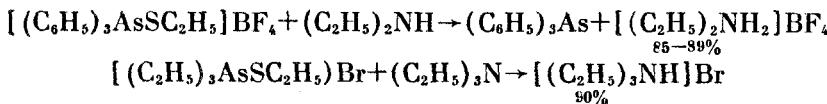
Подобные наблюдения позволили сделать важный вывод о том, что соль алкилтиоарсония оказывается устойчивой при наличии хотя бы одного из двух факторов: низкой нуклеофильности аниона или небольшой электроотрицательности связанных с атомом мышьяка заместителей. Этот вывод был подтвержден синтезом целой серии достаточно устойчивых солей триалкил- и триарилтиоарсония, содержащих в качестве аниона частицу с пониженной нуклеофильностью (BF_4^- , CH_3SO_4^-).



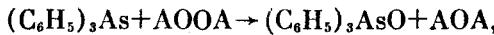
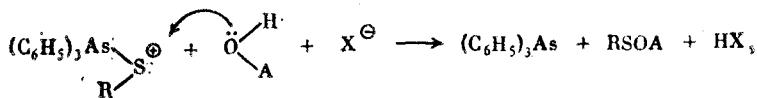
Получение целого ряда галогенидов алкилтиоарсония и более устойчивых представителей этих солей, содержащих анион с пониженной нуклеофильностью, явилось поворотным моментом в исследовании особенностей протекания ретроарбузовской реакции в ряду сульфидов третичных

арснов. Важным этапом в этом исследовании стало изучение строения и свойств солей алкилтиоарсона [77, 78]. Как выяснилось, соли алкилтиоарсона в ацетоне ведут себя как слабоассоциированные электролиты с достаточно высокими значениями эквивалентной электропроводности. Это свидетельствовало об их ионном строении. Действие нуклеофилов зависит от их природы и характера окружения атома мышьяка. Так, соли триалкил(алкилтио)арсона выделены без изменения при длительном контактировании с водой и спиртами при 50–60° С. Тетрафторборраты трифенил(алкилтио)арсона при гидролизе дали трифениларсии (70–97%) и комплексы $2(C_6H_5)_3AsO \cdot HBF_4$ (40–82%), а при алкоголизе – комплекс $(C_6H_5)_3AsO \cdot BF_3$ (97%).

Амины, как более сильные нуклеофилы, реагируют достаточно быстро при обычной температуре, независимо от окружения атома мышьяка:



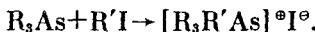
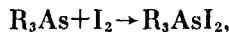
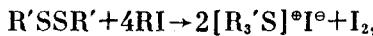
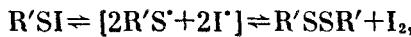
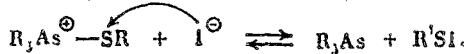
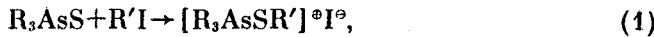
Авторы склоняются к возможности атаки нуклеофилом по атому серы



если A=H, то $(C_6H_5)_3AsO + HX \rightarrow [(C_6H_5)_3AsO]_2HX$.

Представления о направлении атаки нуклеофилом по атому серы привлекаются и для объяснения результатов, полученных при взаимодействии сульфидов третичных арснов с галогеналкилами.

Схема 6

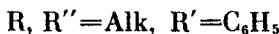


Предложенная цепь взаимодействий (схема 6) существенно отличается от схемы, рассмотренной ранее (см. с. 2608), за исключением стадии (1) (схема 6), которая является общей.

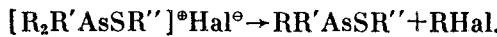
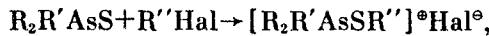
Таким образом обнаружились противоречия в отношении трактовки путей превращения возникающих на промежуточной стадии галогенидов алкилтиоарсона. Действительно, полученные результаты как будто свидетельствуют о превращении солей алкилтиоарсона в соответствующие тиоэфиры с достаточно высокими выходами [62–66]. С другой стороны, предложена последовательность взаимодействий (схема 6),

в которой фактически не остается места для тиоэфиров, т. е. направление, связанное с возможностью осуществления ретроарбузовской реакции в ряду сульфидов третичных арсинов, считается невозможным [75, 76]. С точки зрения одной группы авторов [75, 76], основными продуктами реакции являются соли четвертичного арсония $[R_3R'As]Hal$ или $[R_3R'As]Hal_3$, тогда как в сообщениях другой группы авторов [62–66], об образовании таких солей не упоминается.

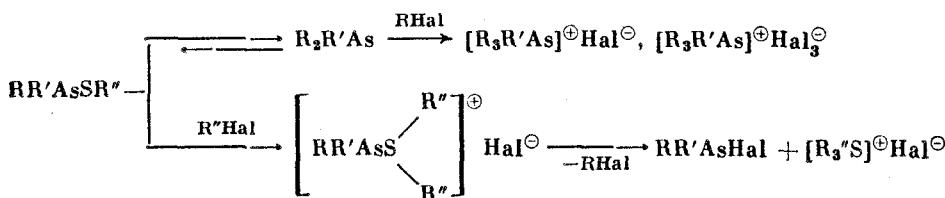
Тем не менее, как выяснилось, указанные противоречия не носят принципиального характера, поскольку авторы исследовали две стороны одного и того же процесса; в каждом случае основное внимание уделялось идентификации либо жидких, либо кристаллических продуктов реакции. Во всяком случае понадобилось специальное исследование для того, чтобы разрешить упомянутые противоречия [10]. С помощью спектроскопии ПМР на примере специально синтезированных тетрафторборатов алкилтиоарсония показано, что наиболее вероятным местом нуклеофильной атаки в катионе алкилтиоарсония является не атом серы, а положительно поляризованный углеродный атом алкильной группы у мышьяка [79]. Другими словами, разложение солей алкилтиоарсония должно осуществляться как вторая стадия ретроарбузовской реакции и приводить к образованию тиоэфиров арсинистых кислот. Это поставило вопрос о поиске метода, способного помочь идентифицировать компоненты сложных реакционных смесей, содержащих близкие по свойствам производные трехвалентного мышьяка. Таким методом стала газожидкостная хроматография (ГЖХ). С помощью ГЖХ удалось не только безусловно доказать присутствие в продуктах реакции сульфидов третичных арсинов с галогеналкилами эфиров тиоарсинистых кислот, но и выявить одно из существенных свойств этих эфиров — их способность к диспропорционированию [80–83].



Образование третичного арсина в результате диспропорционирования тиоэфиров позволило по-новому оценить весь экспериментальный материал, касающийся взаимодействия сульфидов третичных арсинов с галогеналкилами. Имевшие место противоречия удается устранить, если допустить, что образование тиоэфиров арсинистых кислот является основным направлением реакции:

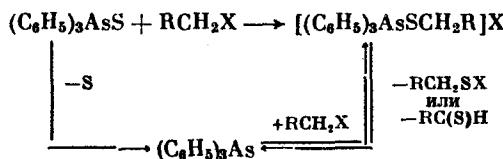


Далее следуют вторичные процессы, связанные с возможностью диспропорционирования образовавшихся тиоэфиров, либо с их алкилированием. Подобное диспропорционирование может быть обратимым процессом с неблагоприятным положением равновесия. Однако присутствие галогеналкила, связывающего третичный арсин в нерастворимую соль арсония, смешает это равновесие вправо.



Предложенная схема превращений сульфидов третичных арсинов под действием алкилгалогенидов [81, 82], в отличие от выдвинутых ранее [62, 76], позволяет понять большее число особенностей этого взаимодействия, в том числе причины образования наряду с тиоэфирами солей арсония и сульфония, а также галогенарсинов и третичных арсинов. В то же время, по-видимому, не следует считать эту схему окончательной. Во всяком случае, ее нельзя распространить на сульфиды триариларсинов, которые не содержат относительно легко разрывающейся связи As—С_{Alk} и, следовательно, не могут превращаться в соответствующие тиоэфиры.

В этом случае следует, по-видимому, считаться как минимум с тремя альтернативными путями превращений, например



Относительно большая устойчивость промежуточных продуктов ретроарбузовской реакции с участием сульфидов третичных арсинов позволила провести постадийное исследование кинетики этого превращения [84–86]. В качестве метода контроля за текущими концентрациями соли алкилтиоарсония использовалась кондуктометрия. Высокая чувствительность этого метода позволила исследовать область концентраций не осложненную влиянием обратной реакции и вторичных превращений.

Как и ожидалось, частные порядки первой стадии оказались близкими к единице, а ее общий порядок — к двум. Переход от ацетона к более полярным диметилсульфоксиду и пропанолу-1, а также замена бромистого этила его иодистым аналогом, приводят к увеличению скорости реакции. Полученные данные были интерпретированы с позиций механизма *S_N2*. Сопоставление этих данных с результатами исследования кинетики превращений окисей третичных арсинов под действием галогеналкилов привело к выводу о близости нуклеофильной реакционной способности окисей и сульфидов [84]. Этот факт особенно интересен в связи с тем, что основности этих двух классов соединений различаются весьма существенно.

Позже на примере разложения иодистого и бромистого триэтилэтилтиоарсония в ацетоне [85, 86] было проведено исследование кинетики второй стадии реакции. Обработка экспериментальных данных в расчете на общую концентрацию соли в растворе, не позволила сделать выбор между первым и вторым кинетическим порядком реакции. Учитывая данные кондуктометрии, свидетельствующие об ассоциации солей алкилтиоарсония в растворе [77–78], авторы предположили, что разложению подвергается не вся соль, а лишь та ее часть, которая присутствует в исследуемых условиях в виде ионных пар. Действительно, обработка полученных результатов по кинетическому уравнению, в котором концентрация ионных пар выражена через константу диссоциации [87] подтверждает выдвинутые предположения. Интересно, что к выводу о возможности ассоциации за счет образования водородной связи склоняются и другие исследователи, изучавшие кинетику разложения солей алкоксифосфония [88].

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение можно отметить, что многочисленные попытки осуществления реакции Арбузова в ряду эфиров кислот трехвалентного мышьяка оказались безуспешными. Не подтвердились представления о возможно-

сти простой и однозначной реализации первой стадии этой реакции в ряду эфиров диалкил- и алкилфениларсенистых кислот. Несмотря на различия в трактовке путей образования солей четвертичного арсония как одного из продуктов рассматриваемых превращений, несомненно более важным представляется вывод о существенном снижении нуклеофильной реакционной способности эфиров кислот трехвалентного мышьяка по сравнению с фосфорсодержащими аналогами. Причина этого заключается в специфике реакционных центров и различиях в характере влияния заместителей у производных фосфора и мышьяка. Это, вместе со снижением прочности связей Э(О) и Э—С (Э=P, As) при переходе от фосфора к мышьяку и повышенной лабильности связи As—OR, резко ограничивает возможности использования реакции Арбузова в химии мышьякорганических соединений. Необычайно высокая нуклеофильная реакционная способность эфиров кислот трехвалентного фосфора выделяет их среди однотипных производных по периоду и группе, что и обуславливает удивительную уникальность арбузовской реакции.

Превращения, сопровождающиеся снижением степени координации центрального атома, оказываются более характерными для органических производных мышьяка. Возможность осуществления ретроарбузовской реакции в ряду окисей и сульфидов третичных арсинов определяется особенностями связи мышьяк — гетероатом, ее прочностью, основностью исходного нуклеофила и наличием в нем способных к расщеплению связей As—C_{Alk}. Исследование общих закономерностей и отличительных признаков этих превращений и сопровождающих их реакций в зависимости от окружения атома мышьяка, природы электрофильного реагента и условий взаимодействия свидетельствует о сложности протекающих процессов и необходимости их дальнейшего изучения. Противоречия, возникшие на первых этапах исследований в данной области, можно связать с тем, что в большей части работ рассматривались преимущественно либо жидкое, либо кристаллические продукты реакции, что не могло дать полной картины. Исследования последних лет указывают на возможность осуществления ретроарбузовской реакции в ряду окисей третичных арсинов, содержащих хотя бы одну алкильную группу в окружении атома мышьяка. Выделение побочных продуктов этой реакции — галогенарсинов и солей гидроксиарсония — позволило связать характер протекающих процессов с окружением атома мышьяка. Более основные окиси триалкиларсинов реагируют преимущественно в направлении дегидрогалогенирования электрофильного реагента. При переходе к менее основным окисям диалкилфенил- и дифенилалкиларсинов в качестве конкурирующего процесса выступает ретроарбузовская реакция. Окись трифениларсина из-за отсутствия способных к отщеплению алкильных групп реагирует в этих условиях как основание.

Для сульфидов третичных арсинов ретроарбузовская реакция может рассматриваться как основной процесс, осложняющийся вторичными превращениями образовавшихся тиоэфиров. Необходимыми условиями осуществления ретроарбузовской реакции здесь являются участие мягкого электрофила — галогеналкила и наличие в исходном сульфиде хотя бы одной связи As—C_{Alk}. В случае более жестких хлорсодержащих электрофилов (хлористого водорода, хлористых ацетила и бензоила, хлорацетонитрила, хлорметилметилового эфира и т. п.) реакция может протекать без изменения степени координации атома мышьяка и завершаться образованием дихлоридов третичных арсинов, либо продуктов их термического разложения — соответствующих хлорарсинов.

ЛИТЕРАТУРА

- Гамаюрова В. С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 160.
- Камай Г. Х., Чернокальский Б. Д. // Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1964. Т. 13. С. 7.
- Гамаюрова В. С. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1965. 154 с.
- Чернокальский Б. Д. Дис. ... д-ра хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1969. 408 с.
- Гатилов Ю. Ф. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГПИ им. В. И. Ленина, 1969.
- Абсолонин Б. Е. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1971. 168 с.
- Воробьева Л. А. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1975. 135 с.
- Иванова М. Г. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГПИ им. А. И. Герцева, 1975. 124 с.
- Валиуллина В. А. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1975. 177 с.
- Василенко Г. И. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КГУ им. В. И. Ленина, 1978. 145 с.
- Измайлова З. М. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ им. Н. И. Лобачевского, 1981. 151 с.
- Логотская Л. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГПИ им. В. И. Ленина, 1989. 163 с.
- Пудовик А. Н. // VIII Всесоюзн. конф. по химии и применению фосфорорганических соединений. Тр. VIII коф. М.: Наука, 1987. С. 3.
- Вацуро Ю. В., Мищенко Г. Л. Ионные реакции в органической химии. М.: Химия, 1976. 528 с.
- Нифантьев Э. Е. Химия гидрофосфорильных соединений. М.: Наука, 1983. 263 с.
- Угай Н. А. Неорганическая химия. М.: Высш. школа, 1989. 463 с.
- Старшев И. М., Камай Г. Х. // Журн. общ. химии. 1954. Т. 24. С. 3415.
- Абсолонин Б. Е., Чернокальский Б. Д., Шагидуллин Р. Р. и др. // Там же. 1970. Т. 40. С. 1812, 2645.
- Валиуллина В. А., Чернокальский Б. Д. // Там же. 1974. Т. 44. С. 821, 1722; 1977. Т. 47. С. 1053; 1978. Т. 48. С. 1083.
- Чернокальский Б. Д., Валиуллина В. А., Шагидуллин Р. Р. и др. // Там же. 1975. Т. 45. С. 1287.
- Чернокальский Б. Д., Воробьева Л. А., Шагидуллин Р. Р. и др. // Там же. 1973. Т. 43. С. 2674.
- Абсолонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Измайлова З. М. и др. // Там же. 1978. Т. 48. С. 409.
- Чадасева Н. А., Камай Г. Х., Мамаков К. А., Осипова М. П. // Там же. 1972. Т. 42. С. 125; 1973. Т. 43. С. 824.
- Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 591.
- Синяшин О. Г., Каримуллин Ш. А., Пудовик Д. А. и др. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 2458.
- Синяшин О. Г., Костин В. П., Батыева Э. С. и др. // Там же. 1983. Т. 53. С. 1706.
- Синяшин О. Г., Каримуллин Ш. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Там же. 1985. Т. 55. С. 453.
- Синяшин О. Г., Каримуллин Ш. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Там же. 1984. Т. 54. С. 2463.
- Батыева Э. С., Синяшин О. Г., Альфонсов В. А. и др. // Химия и применение фосфорорганических соединений: Тр. VII Всесоюзн. конф. Л.: Наука, 1987. С. 299.
- Альфонсов В. А., Замалетдинова Г. У., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 713.
- Кабачник М. И., Пудовик А. Н., Батыева Э. С. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1987. С. 1871.
- Альфонсов В. А., Назимов И. С., Трусенев А. Г. и др. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 2671.
- Альфонсов В. А., Замалетдинова Г. У., Еникесев К. М. и др. // Там же. 1986. Т. 56. С. 1697.
- Самойлова О. Л. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КГУ им. В. И. Ленина, 1954.
- Камай Г. Х., Абсолонин Б. Е., Чернокальский Б. Д. и др. // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 1971. Т. 14. С. 724.
- Абсолонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Василенко Г. И. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 776.
- Чернокальский Б. Д., Гаевиков В. И., Гельфонд А. С. // Строение и реакционная способность органических соединений. М.: Наука, 1978. С. 186.
- Бочвар Д. А., Гембарян Н. П., Эштейн Л. Н. // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1316.
- Kovacic P., England B., Hanrhan S. M., Jones M. B. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 2057.
- Аршинова Р. П. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 595.

41. Цветков В. Г., Александров Ю. А., Глушакова В. Н. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 256.
42. Комиссаров Я. Ф., Малеева А. Я., Сорокулов А. С. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 56. С. 51.
43. Саебур В. И. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова. 1980. 228 с.
44. Шагидуллин Р. Р., Изосимова С. В., Чернокальский Б. Д., Воробьева Л. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 695; Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. С. 2452; 1973. Т. 43. С. 1939.
45. Чернокальский Б. Д., Байрамов Р. Б., Камай Г. Х. // Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 143, 2648.
46. Чернокальский Б. Д., Гельфонд А. С., Камай Г. Х. // Там же. 1970. Т. 40. С. 151.
47. Гатилов Ю. Ф., Краличкина М. Г. // Там же. 1972. Т. 42. С. 538.
48. Гатилов Ю. Ф., Перов В. А. // Там же. 1973. Т. 43. С. 1135.
49. Гатилов Ю. Ф., Абалонин Б. Е., Измайлова З. М. // Там же. 1975. Т. 45. С. 48, 2182.
50. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Измайлова З. М. // Там же. 1974. Т. 44. С. 149; 1976. Т. 46. С. 443.
51. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Измайлова З. М. // Там же. 1976. Т. 46. С. 710.
52. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Измайлова З. М. // Там же. 1974. Т. 44. С. 1543; 1977. Т. 47. С. 624.
53. Гатилов Ю. Ф., Абалонин Б. Е., Измайлова З. М. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. С. 800.
54. Измайлова З. М., Гатилов Ю. Ф., Ковырзина В. П., Абалонин Б. Е. // Термический анализ и фазовые равновесия/Межвуз. сб. научн. тр.: Пермский ун-т. Пермь, 1985. С. 37.
55. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Измайлова З. М. // II Всесоюзн. конф. по металлоорганической химии: Тез. докл. Горький, 1982. С. 119.
56. Абалонин Б. Е., Лохотовская Л. А., Гатилов Ю. Ф., Измайлова З. М. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 228.
57. Коровяков А. П. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова. 1979. 147 с.
58. Ионов Л. Б., Зобнин С. И., Шуклин В. А., Замостьянова Г. Б. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 206.
59. Ионов Л. Б., Шуклин В. А., Зобнин С. И., Замостьянова Г. Б. // Там же. 1982. Т. 52. С. 342.
60. Гатилов Ю. Ф., Камай Г. Х., Шагидуллин Р. Р. // Там же. 1966. Т. 36. С. 1670.
61. Гатилов Ю. Ф., Краличкина М. Г., Ковырзина В. П. // Там же. 1971. Т. 41. С. 567, 1291.
62. Гатилов Ю. Ф., Краличкина М. Г. // Там же. 1968. Т. 38. С. 1797; 1971. Т. 41. С. 1291; 1972. Т. 42. С. 132.
63. Гатилов Ю. Ф., Ионов Л. Б., Камай Г. Х. // Там же. 1968. Т. 38. С. 372.
64. Усачева Г. М., Камай Г. Х. // Там же. 1968. Т. 38. С. 365.
65. Гатилов Ю. Ф., Камай Г. Х., Ионов Л. Б. // Некоторые аспекты стереохимии органических производных мышьяка. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1966. С. 50.
66. Гатилов Ю. Ф., Ковырзина В. П., Краличкина М. Г. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. С. 1303.
67. Гатилов Ю. Ф., Краличкина М. Г. // Там же. 1969. Т. 39. С. 2473; 1978. Т. 48. С. 106.
68. Ионов Л. Б., Коровяков А. П., Молодцов С. С. // Там же. 1976. Т. 46. С. 2555.
69. Усачева Г. М., Камай Г. Х. // Там же. 1970. Т. 40. С. 1306; Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 413. 1878.
70. Гатилов Ю. Ф., Перов В. А., Краличкина М. Г. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. С. 2466; 1980. Т. 50. С. 378.
71. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Василенко Г. И. // Там же. 1976. Т. 46. С. 2734. 2737.
72. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Василенко Г. И. // Там же. 1976. Т. 46. С. 813.
73. Усачева Г. М., Камай Г. Х. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 1432.
74. Усачева Г. М., Камай Г. Х. // Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 1306.
75. Чернокальский Б. Д., Левенштейн И. Б., Камай Г. Х. // Там же. 1970. Т. 40. С. 148; 1971. Т. 41. С. 2015.
76. Чернокальский Б. Д., Левенштейн И. Б., Камай Г. Х. // Там же. 1971. Т. 41. С. 557; 1974. Т. 44. С. 1871, 2208.
77. Центовский В. М., Рябченко И. Б., Центовская В. С., Чернокальский Б. Д. // Там же. 1979. Т. 49. С. 1812; 1982. Т. 52. С. 334.
78. Абалонин Б. Е., Центовский В. М., Косолапова И. И., Василенко Г. И. // Там же. 1981. Т. 51. С. 1042, 1046.
79. Абалонин Б. Е., Василенко Г. И. // Там же. 1981. Т. 51. С. 2227.
80. Измайлова З. М., Абалонин Б. Е., Лохотовская Л. А., Гатилов Ю. Ф. // I Всесоюзн. конф. по синтезу и использованию мышьякогорганических соединений в народном хозяйстве: Тез. докл. Казань. 1980. С. 30.
81. Абалонин Б. Е., Гатилов Ю. Ф., Василенко Г. И. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 413.

82. Абалонин Б. Е., Василенко Г. И., Гатилов Ю. Ф. // II Всесоюз. конф. по металло-органической химии. Тез. докл. Горький, 1982. С. 120.
83. Логотская Л. А., Абалонин Б. Е. Некоторые новые аспекты превращений сульфидов и окисей третичных арсинов под действием галогенпроизводных. Черкассы, 1985.- Деп. в ОНИИТЭХИМ. 823 хр-85 Деп., 824 хр-85 деп.
84. Абалонин Б. Е., Логотская Л. А., Гатилов Ю. Ф. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 1543.
85. Абалонин Б. Е., Логотская Л. А., Гатилов Ю. Ф. // Там же. 1986. Т. 56. С. 839.
86. Абалонин Б. Е., Логотская Л. А. // Там же. 1987. Т. 57. С. 596.
87. Чернокальский Б. Д., Рахматуллин Р. Р., Гаврилов В. И. // Там же. 1980. Т. 50. С. 73.
88. Нестеров Л. В., Александрова Н. А. // Там же. 1980. Т. 50. С. 36.

Казанский государственный
педагогический институт