

УДК 547.79

© 1991 г.

## СОЕДИНЕНИЯ ДВУХКООРДИНИРОВАННОГО АТОМА МЫШЬЯКА: ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Дианова Э. Н., Заботина Е. Я.*

В настоящем обзоре приведены известные типы соединений двухкоординированного атома мышьяка ( $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ ), за исключением соединений с формально заряженным атомом двухкоординированного мышьяка. Систематизированы и обобщены данные по реакционной способности  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -систем. Показано, что наиболее характерным и изученным свойством является присоединение по кратной или двенадцативной связям, содержащим атом мышьяка. Известно о проявлении некоторыми циклическими  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -производными свойств ароматических соединений. Сообщается о способности производных двухкоординированного мышьяка выступать в качестве лигандов в реакциях комплексообразования по атому As, по As=X-связи (X=C, As, P) или по всей  $\pi$ -системе связей.

Библиография — 109 ссылок

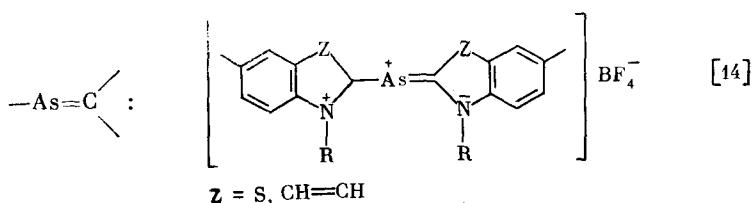
### ОГЛАВЛЕНИЕ

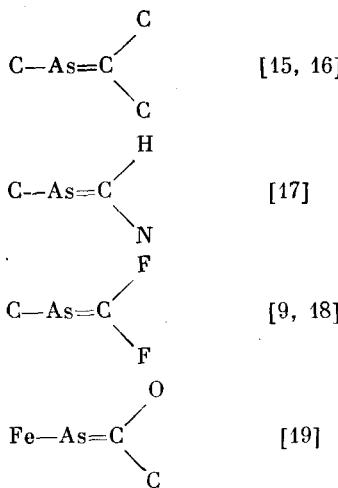
I. Введение . . . . .	317
II. Димеризация и 1,2-присоединение . . . . .	319
III. [2+3]-Циклоприсоединение . . . . .	321
IV. [2+4]-Циклоприсоединение . . . . .	326
V. Ароматичность . . . . .	331
VI. Комплексообразование . . . . .	334

### I. ВВЕДЕНИЕ

Вследствие необычной координации и необычной реакционной способности соединения низкокоординированных атомов фосфора и мышьяка привлекают пристальное внимание химиков. Причем, исследования в области одно- и двухкоординированного фосфора значительно опережают развитие химии аналогичных мышьякорганических производных. Соединениям двухкоординированного фосфора ( $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ ) посвящен целый ряд обзорных статей [1—12]. Работы обзорного характера по  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -системам практически отсутствуют. Что касается соединений однокоординированного мышьяка, то известно о существовании единственного представителя: 2,4,6-трет-*Bu*<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>—C≡As [13]. В настоящей работе обобщены результаты собственных исследований и литературные данные по реакционной способности соединений  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ .

Известные типы производных  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$  приведены ниже (литературные ссылки даны для первых представителей ряда).





[17]

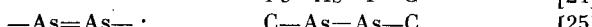


[19]



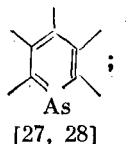
N—As=P—C [23]

Fe—As=P—C [24]

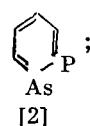


Fe—As=As—C [26]

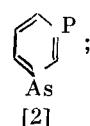
[26]



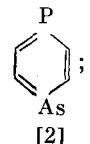
[27, 28]



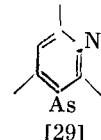
[2]



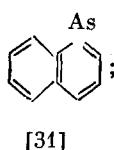
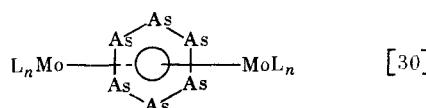
[2]



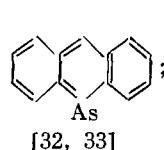
[2]



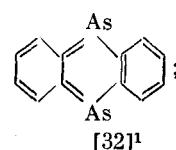
[29]



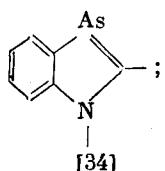
[31]



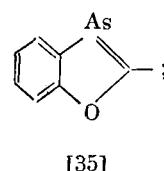
[32, 33]



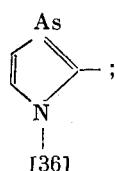
[32]<sup>1</sup>



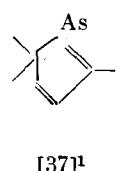
[34]



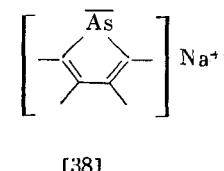
[35]



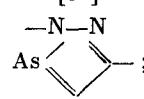
[36]



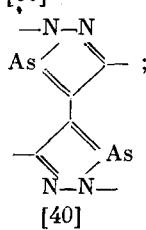
[37]<sup>1</sup>



[38]



[39]



[40]

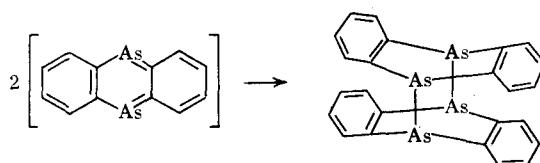


[41]

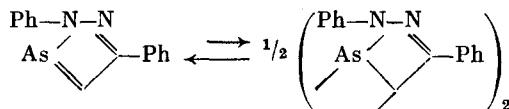
<sup>1</sup> Зафиксированы в виде первичных неустойчивых продуктов.

## II. ДИМЕРИЗАЦИЯ И 1,2-ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Первыми данными о химических свойствах производных двухкоординированного атома мышьяка явились сведения об их нестабильности и склонности к димеризации. Так, при попытке синтезировать 9,10-диарсаантрацен [32] получен его димер.

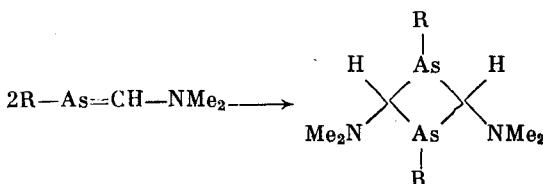


При синтезе и длительном хранении 2,5-дифенил-1,2,3-диазаарсола нами [42] наблюдалась его частичная димеризация. Замечено, что между мономером и димером существует подвижное равновесие, смещение которого в ту или иную сторону зависит от природы растворителя. Так, в эфире, бензole,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  диазаарсол димеризуется, а в растворе изооктана димер диссоциирует на мономер, что установлено с помощью УФ-спектров.

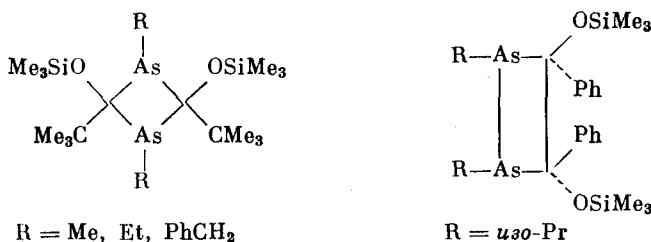


Димеризация 2,5-дифенил-1,2,3-диазаарсола проходит быстрее, чем взаимодействие при комнатной температуре с трихлорацетилизоцианатом или дифенилдиазометаном.

Димеризация происходит и в случае ациклических соединений  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ . Так, в работе [17] замечено легкое протекание димеризации соединений с  $\lambda^3\sigma^2\text{As}=\text{C}$ -связью.

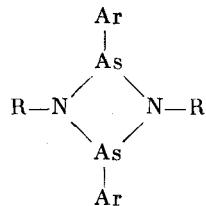


Авторы работы [43] наблюдали два способа димеризации с образованием 1,2- или 1,3-диарсэтанов



В случае перфтогетероалканов [9]  $\text{F}_3\text{C}-\text{E}=\text{CF}_2$  ( $\text{E}=\text{P}, \text{As}$ ) наблюдается значительно большая склонность к димеризации арсаалканов, чем фосфаалканов.

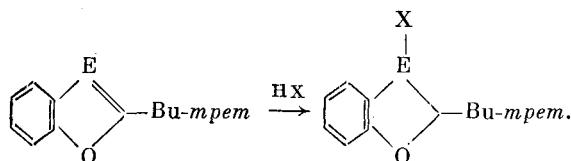
Попытки получить производные с  $\lambda^3\sigma^2$ -As=N-связью [44, 45] привели к отрицательному результату. Авторами выделены диазадиарсетидины



Строение соединения с  $\text{R}=n\text{-BrC}_6\text{H}_4$  доказано рентгеноструктурным анализом.

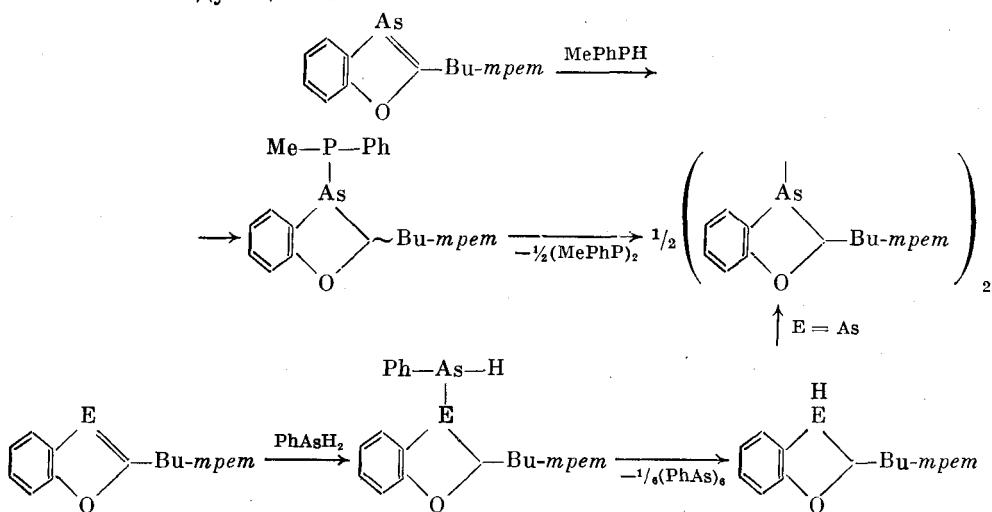
1,3-Бензокса- и бензазаарсолы по склонности к реакциям 1,2-присоединения [46] можно отнести к непредельным соединениям.

2-*трет*-Бутил-1,3-бензоксаарсол и -фосфол присоединяют по  $\text{E}=\text{C}$  связи ( $\text{E}=\text{As}, \text{P}$ ) «мягкие» основания. Причем, мышьяксодержащее соединение более активно, чем аналогичное фосфорное.

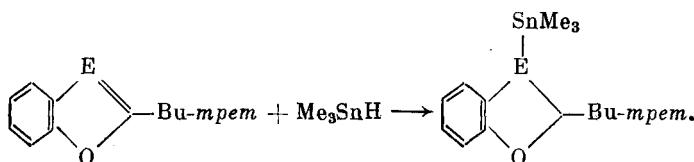


$\text{X} = \text{I}, \text{Cl}, \text{SPh}$

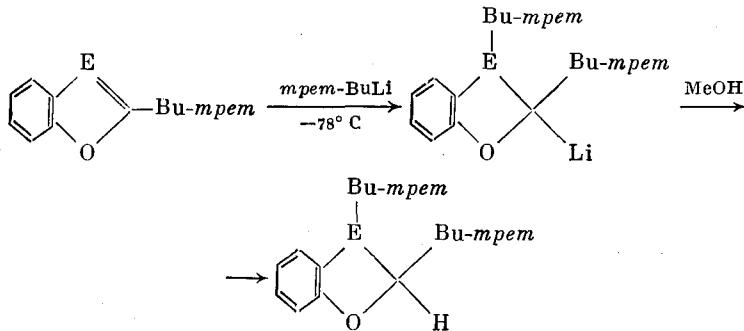
Более высокая активность соединения с As=C-связью наблюдается и в реакциях с метилфенилфосфином и фениларсином. Реакции протекают по следующей схеме:



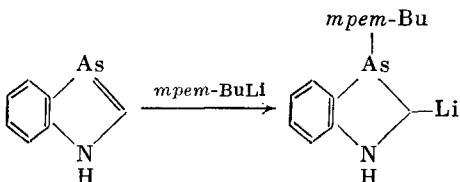
Присоединение триметилоловогидрида происходит по связям As=C и P=C 1,3-бензоксаарсала и 1,3-бензоксафосфола



трет-Бутиллития также присоединяется по связи E=C (E=As, P)



В отличие от 1,3-бензоксаарсолов, 1,3-бензазаарсолы более склонны не к реакциям 1,2-присоединения с участием связи As=C, а к реакциям алкилирования или металлирования (см. гл. V). Так, из известных 1,3-бензазаарсолов только незамещенный 1,3-бензазаарсол реагирует с трет-бутиллитием по механизму 1,2-присоединения [47].



В случае замещенных 1,3-бензазаарсолов или в случае других литийорганических реагентов происходит металлирование в положение 1 или 2 кольца.

Указанное различие в химическом поведении 1,3-бензазаарсолов и 1,3-бензоксаарсолов авторы работы [46] объясняют их различной ароматической стабилизацией. Последняя в случае кислородсодержащих гетероциклов ниже за счет более высокой двое связанныности E=C-связи.

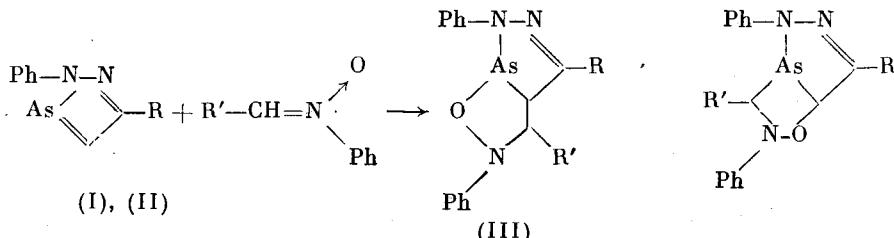
### III. [2+3]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ

До недавнего времени первыми и единственными объектами при изучении [2+3]-цикlopрисоединения являлись 2Н-1,2,3-диазаарсолы. В 1986 г. появились примеры [2+3]-цикlopрисоединения к 1Н-1,2,4-диазаарсолам.

#### 1. 2Н-1,2,3-Диазаарсолы

а) Реакции с нитронами, нитрилоксидами, нитрилилидами

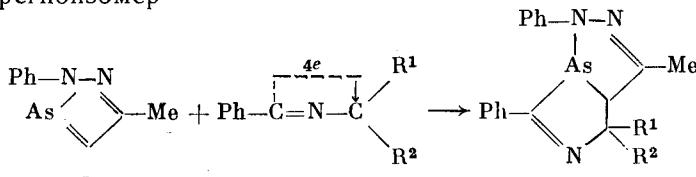
Цикlopрисоединение по связи  $\lambda^3\sigma^2$ As=C осуществлено впервые при взаимодействии 2Н-1,2,3-диазаарсолов (I), (II) с нитронами [48—50].



R = Me (I), R = Ph (II), R' = Ph, *n*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

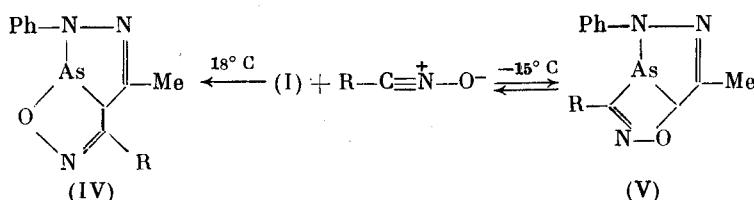
Методом рентгеноструктурного анализа [48] установлено, что из двух возможных изомеров образуется 2,7-дифенил-4-R-6-R'-1-арса-2,3,7-триаза-8-окса-бицикло[3,3,0]окт-3-ен (III). Аналогичных соединений на основе 2Н-1,2,3-диазаfosфола получить не удалось.

Карье с соавт. показал, что 2Н-1,2,3-диазаарсолы, так же как и диазафосфоли, реагируют с нитрилоксидами [51, 52] и нитрилилидами [53] по связи  $\lambda^3\sigma^2\text{E}=\text{C}$ . 2Н-1,2,3-Диазаарсол (I) с нитрилилидами образует один региоизомер



$$R^1 \equiv Ph, \quad B^2 \equiv H; \quad \overset{(I)}{B^1 = B^2 = H}; \quad B^1 \equiv B^2 \equiv Me.$$

В случае нитрилоксидов образуется, в зависимости от условий, тот или иной региоизомер



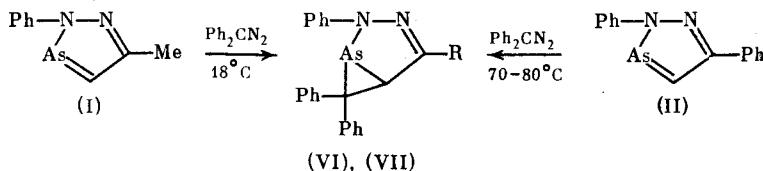
R = *n*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *m*-*pem*-Bu, Me, Ph.

При комнатной температуре получен устойчивый изомер (IV), при  $-15^{\circ}\text{C}$  — его региоизомер (V). При комнатной температуре в растворе толуола продукт (V) количественно превращается в соединение (IV) путем ретроциклического присоединения.

Возможно, что в описанной выше реакции  $2\text{H}-1,2,3$ -диазаарсолов с нитронами [48—50] продукт (III) также является термодинамически контролируемым устойчивым изомером, а его региоизомер зафиксировать не удалось.

### б) Реакции с дифенилдиазометаном

Взаимодействие 2Н-1,2,3-диазаарсолов (I), (II) с дифенилдиазометаном приводит к бициклическим арсинам (VI) [49] и (VII) [42, 54]. Получение арсиранов (VI), (VII) можно представить через первоначальное образование [2+3]-циклоаддукта с последующим выделением азота. Специальным опытом показано, что дифенилкарбен в реакции с диазаарсолами не дает арсираны (VI), (VII).

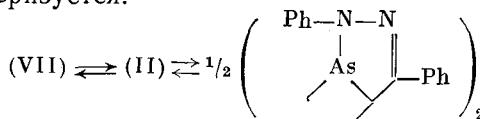


$R = Me(VI)$ ;  $R = Ph(VII)$ .

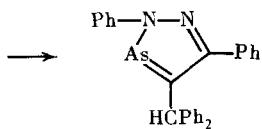
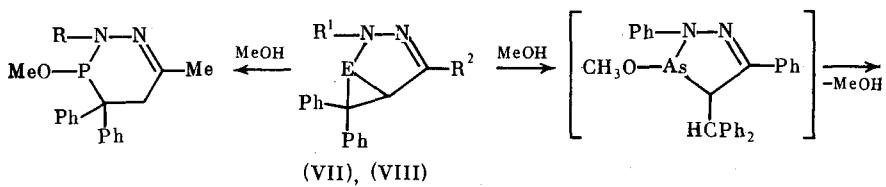
Диазаарсол (I) более активен в этой реакции, чем диазаарсол (II). Полученные соединения (VI), (VII) являются первыми представителями бициклических арсиранов. Строение продукта (VII) установлено методом

дом рентгеноструктурного анализа [55]. Сравнение данных рентгеноструктурного анализа бицикла (VI) и аналогичной фосфорсодержащей системы [56] выявило большую напряженность арсиранового цикла, что объясняет его меньшую устойчивость.

Бициклический арсиран (VII) устойчив лишь при хранении в темноте в отсутствие растворителей. В растворах при комнатной температуре он существует в течение суток, затем разлагается до диазаарсола (II), который димеризуется.



Различие в напряженности арсиранового и фосфиранового циклов отразилось на различном отношении их к метанолу. Присоединение спирта к фосфорному производному (VIII) сопровождается разрывом внутренней связи Р—С [57]. Присоединение спирта к бициклическому арсирану (VII) сопровождается, по-видимому, разрывом внешней связи As—C, с последующим выделением спирта и образованием 2,5-дифенил-4-дифенилметил-1,2,3-диазаарсола. Получен новый 2,4,5-тризамещенный 1,2,3-диазаарсол, строение которого доказано рентгеноструктурным анализом [58]. Это первый пример изомеризации  $\lambda^3\sigma^3\text{As} \rightarrow \lambda^3\sigma^2\text{As}$  в ряду диазаарсолов. В ряду арсининов такая изомеризация известна (см. например, [2] и гл. V настоящего обзора).

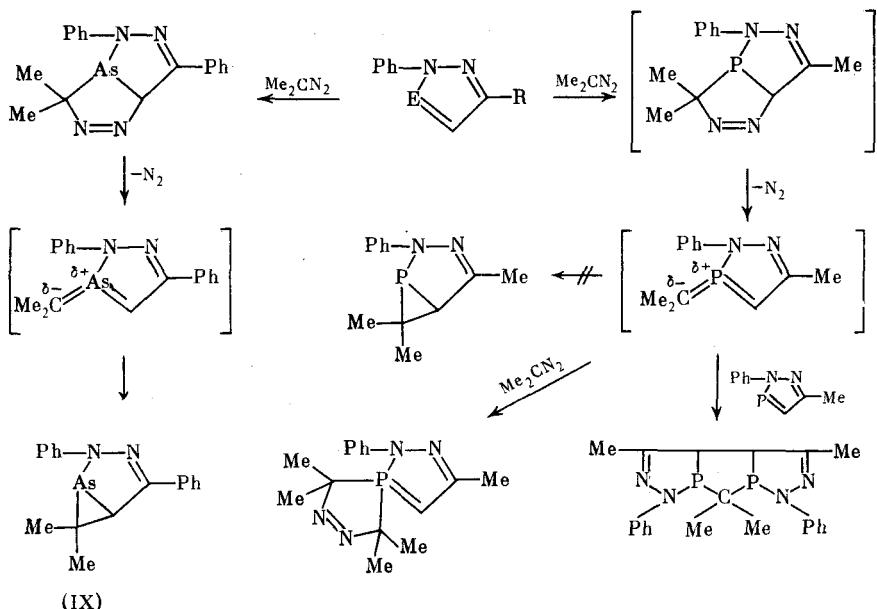


$E = \text{As(VII)}, \text{P(VIII)}$ .

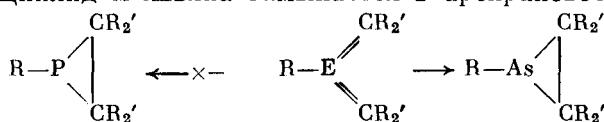
### в) Реакции с 2-диазопропаном

Если 2Н-1,2,3-диазаарсолы и 2Н-1,2,3-диазафосфолы реагируют с дифенилдиазометаном аналогичным образом с образованием устойчивых бициклических арсиранов и фосфиранов [55, 59], то 2-диазопропан [60—66] внес своеобразие в эти реакции. При взаимодействии 5-метил-2-фенил-1,2,3-диазафосфола с 2-диазопропаном [60—65] замыкание в фосфирановое кольцо не происходит, а промежуточно образующийся илид диазафосфола выступает в качестве как диполя, так и диполярофила в последующих реакциях [2+3]-циклоприсоединения с обоими исходными реагентами: диазафосфолом и 2-диазопропаном. В результате были обнаружены реакции, которые привели к неизвестным ранее типам фосфорорганических соединений.

В реакции с 2Н-1,2,3-диазаарсолом 2-диазопропан [66] повел себя аналогично дифенилдиазометану. Конечным продуктом является 2,4-дифенил-6,6-диметил-1-арса-2,3-диазабицикло[3.1.0]гекс-3-ен (IX). Образование бициклического арсирана (IX) происходит через кристаллический циклоаддукт, наблюдающийся при  $-70^\circ\text{C}$ . При дальнейшем повышении температуры аддукт выделяет азот и, вероятно, через диилид превращается в продукт (IX).



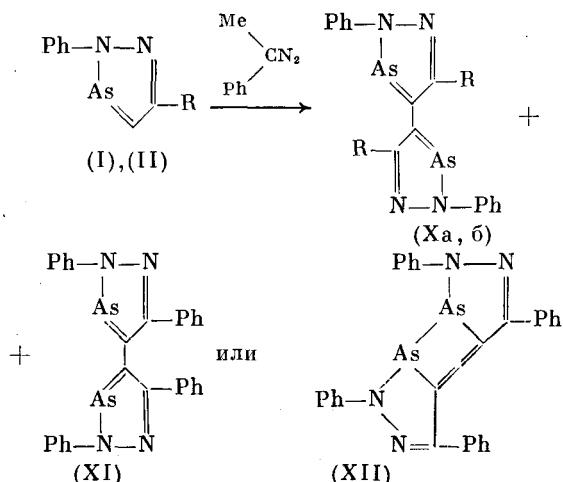
Полученным в реакции с 2-диазопропаном результатам аналогичны сведения, сообщаемые в работе [67] по ациклическим дилидам фосфора и мышьяка. Дилид мышьяка замыкается в арсирановое кольцо



$\text{E} = \text{As}, \text{P}; \text{R} = \text{Ph}, m\text{-}p\text{-}t\text{-}\text{Bu}; \text{R}' = \text{SiMe}_3$ .

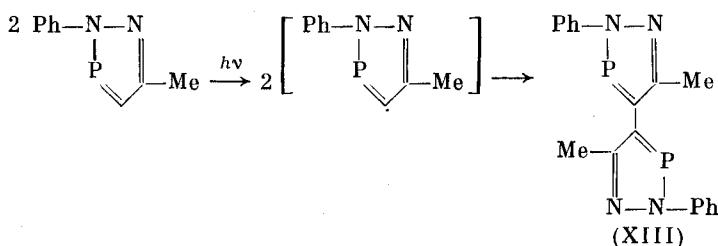
### г) Реакции с метилфенилдиазометаном

При взаимодействии 2Н-1,2,3-диазафосфолов с метилфенилдиазометаном ранее [68, 69] были получены бициклические фосфираны в виде двух геометрических изомеров. В реакции 2Н-1,2,3-диазаарсоллов с данным диазосоединением аналогичных изомеров бициклических арсиранов выделено не было. Получены первые 1,4-диарса-1,3-бутадиены (Ха, б) [40].



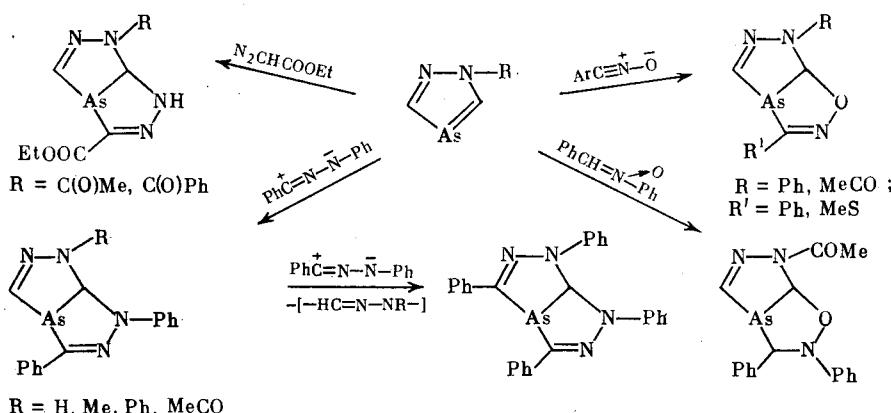
$\text{R} = \text{Me(a)}, \text{Ph (б)}$ .

Кроме того, в случае 2,5-дифенил-1,2,3-диазаарсола (II) выделен второй изомер (XI) или (XII), рентгеноструктурный анализ которого сделать не удалось из-за недостаточно хорошего качества кристаллов. *транс*-4,4'-Дидегидро-бис-(5-метил-2-фенил-1,2,3-диазаарсол) (Хб) оказался полным аналогом (данные рентгеноструктурного анализа) *транс*-4,4'-дидегидро-бис-(5-метил-2-фенил-1,2,3-диазафосфола) (XIII) [40, 70, 71]. Имеющиеся в настоящее время сведения о реакционной способности диазаарсолей не позволяют судить о механизме образования 1,4-диарса-1,3-бутадиенов (Ха, б). Фосфорсодержащий продукт (XIII) получен в иных условиях — при УФ-облучении 5-метил-2-фенил-1,2,3-диазафосфола



## 2. 1Н-1,2,4-Диазаарсолы

1Н-1,2,4-Диазаарсолы вступают в мягких условиях в реакции [2+3]-циклоприсоединения с диазоуксусным эфиром, нитрилиминами, нитрилоксидами, нитронами [41]. Замечено повышение реакционной способности N-ацил- и N-бензоил-1,2,4-диазаарсолей по сравнению с N-алкил- и N-арил-производными, что объясняется авторами понижением стабилизации ароматической системы диазаарсольного цикла в ацил- и бензоилзамещенных соединениях.



$\text{R = H, Me, Ph, MeCO}$

[2+3]-Циклоприсоединение нитрилоксидов к 1Н-1,2,4-диазаарсолам приводит к одному региоизомеру. В отличие от описанной выше [51] реакции 2Н-1,2,3-диазаарсоля (I) с нитрилоксидами, обращения региоселективности в данном случае не наблюдается.

С дифенилнитрилимином уже при комнатной температуре образуются циклоаддукты. При более высокой температуре они распадаются до 1,3-дифенил-1,2,4-диазаарсоля. Последний вновь вступает в реакцию циклоприсоединения дифенилнитрилимина.

1-Ацетил-1,2,4-диазаарсол с дифенилнитроном образует бициклический аддукт. Интересно отметить, что ранее [48—51] при взаимодействии 2-фенил-1,2,3-диазаарсолей (I), (II) с дифенилнитроном был полу-

чен продукт (III) с противоположной ориентацией нитрона относительно связи  $\lambda^3\sigma^2\text{As}=\text{C}$ .

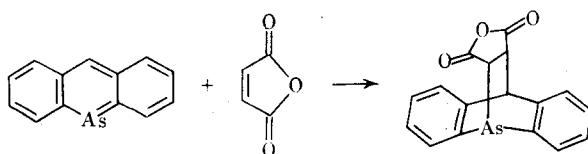
Данные о полярности связи  $\lambda^3\sigma^2\text{As}=\text{C}$  нами в литературе не встречались. Тем не менее, факт образования различных региоизомеров на основе 2Н-1,2,3- и 1Н-1,2,4-диазаарсоллов и дифенилнитрона свидетельствует о том, что региоселективность циклоприсоединения по связи As=C определяется не только зарядами на атомах, но и поляризумостью связи и молекулярно-орбитальными характеристиками реагентов.

#### IV. [2+4]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ

В зависимости от своего строения, производные  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$  способны вступать в реакции диенового синтеза как диены и как диенофилы.

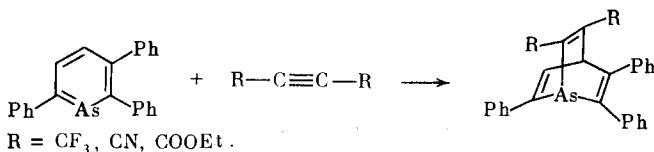
##### 1. 9-Арсаантрацен

Незамещенный 9-арсаантрацен существует только в растворах. При добавлении малеинового ангидрида он образует продукт [4+2]-цикло-присоединения [33]. Данная реакция явилась первым примером диенового синтеза с участием  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -производного.

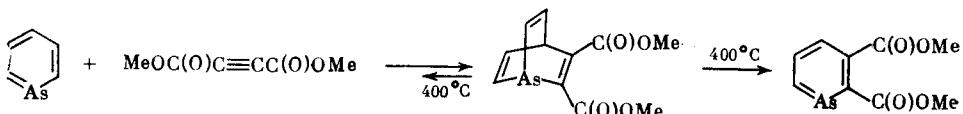


##### 2. $\lambda^3$ -Арсинины

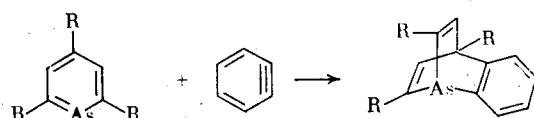
Впервые о реакционной способности арсининов как диенов сообщил Мэркл [72].



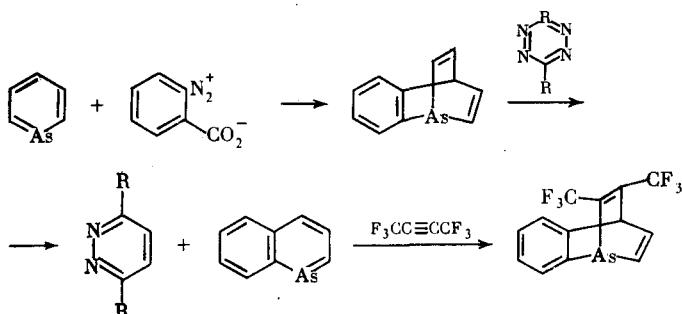
Арсинины обладают более высокой диеновой активностью по сравнению с фосфининами. В противоположность фосфининам, [2+4]-цикло-присоединение диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты к арсининам удалось осуществить [72–76]. На примере незамещенного арсинина [76] показана термическая обратимость образования арсабареленов



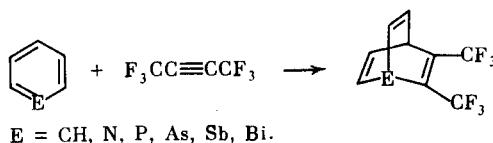
Получающийся при 400°C 2,3-дикарбометоксиарсинин вступает в реакцию диенового синтеза с аринами и ведет к бензарсабареленам [72].



Аше с соавт. [31] осуществил ряд превращений, в ходе которых имело место  $[2+4]$ -циклоприсоединение с участием  $\lambda^3\sigma^2$ As-производного:  
 1) взаимодействие арсинина с бензольдиазониум-2-карбоксилатом и  
 2) взаимодействие 1-арсанафталина с гексафтордиметилацетиленом



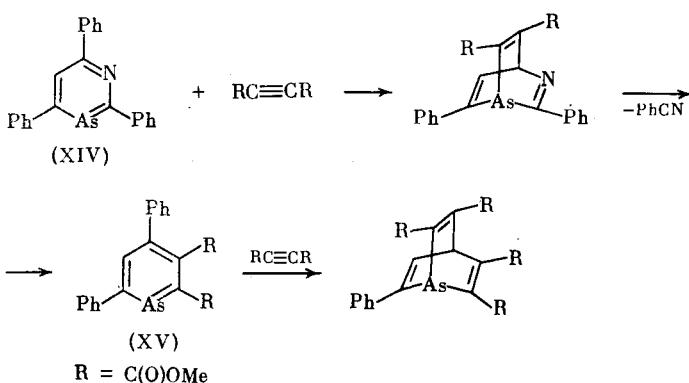
Сравнение диеновой активности бензола, пиридина, фосфинина, арсинина, стибина, висмутина по отношению к гексафторбутину показало [76], что чем менее электроотрицателен гетероатом в цикле, тем легче протекает реакция Дильса-Альдера.



### 3. 1,3-Азаарсинины

Ценными в препаративном отношении оказались синтезированные [29] 1,3-азаарсинины.

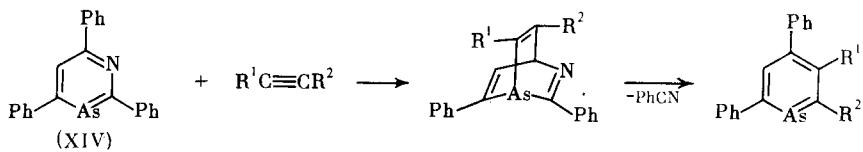
2,4,6-Трифенил-1,3-азаарсинин (XIV) вступает в реакцию Дильса-Альдера с диметиловым эфиrom ацетилендикарбоновой кислоты с образованием 1,3-азаарсабаррелена, который в процессе реакции разрушается до арсинина (XV). Последний участвует в дальнейшей реакции диенового синтеза с исходным диметиловым эфиrom ацетилендикарбоновой кислоты [77]



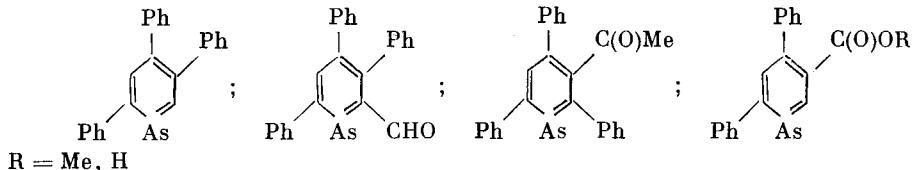
В противоположность азаарсинину (XIV), реакция 2,4,6-трифенил-1,3-азафосфинина с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты останавливается на стадии образования аналогичных соединению (XV) производных  $\lambda^3\sigma^2$ P-фосфининов. Фосфинины дальше не вступают в реакцию с ацетилендикарбоновым эфиrom, что находится в соответствии с более

низкой диеновой активностью фосфининов по сравнению с арсининами.

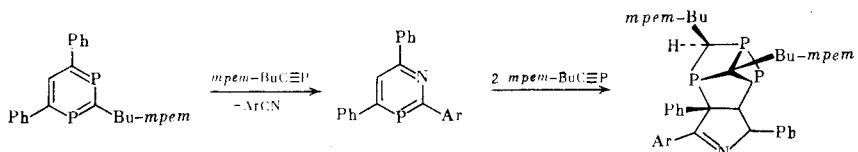
1,3-Азаарсинины (XIV) с менее активными диенофилами реагируют аналогичным образом. Полученные азаарсабаррелены превращаются в арсинины, не вступающие в реакцию Дильса-Альдера [77].



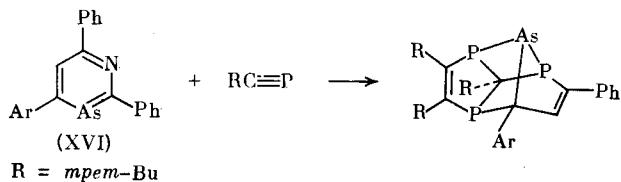
Таким путем получены следующие арсинины:



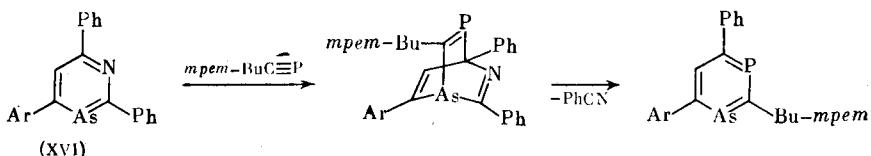
Интересные данные получены Мэрклом с соавт. при изучении взаимодействия 1,3-азафосфининов [78, 79] и 1,3-азаарсининов [80] с *трет*-бутил-1-fosфаэтином. 1,3-Азафосфинины в данной реакции образуют пентатетрациклические соединения



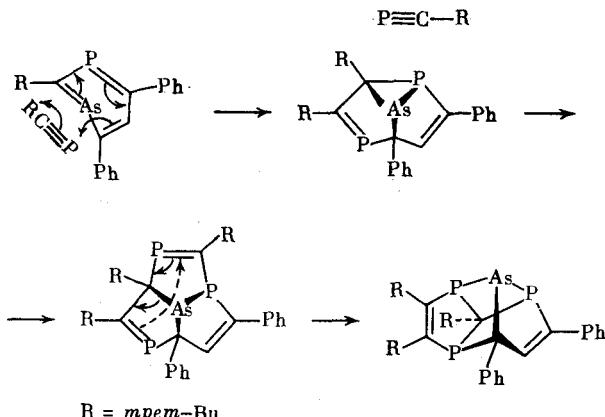
1,3-Азаарсинины (XVI) ведут себя в этой реакции иначе: образуется соединение состава 1:3. Рентгеноструктурный анализ показал, что продукт реакции представляет собой систему из трех пятичленных и одного четырехчленного цикла



Различное поведение азафосфининов и азаарсининов в этой реакции авторы [80] объясняют меньшей электрофильностью  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -атома в азаарсинине по сравнению с электрофильностью  $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -атома в азафосфинине, что приводит к различным механизмам их взаимодействия. Если взаимодействие азафосфинина с *трет*-бутилфосфаэтином индуцируется нуклеофильной атакой *sp*-этинного углеродного атома на  $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -атом азафосфинина, то в случае азаарсинина (XVI) сначала имеет место реакция Дильса-Альдера. Образуется фосфаарсабаррелен, который после выделения бензонитрила превращается в 1,3-фосфаарсинин



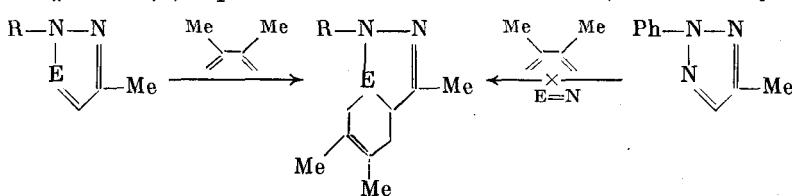
Последний взаимодействует с фосфаэтином, как считают авторы, по следующему механизму:



Таким образом, Мэркл с соавт. выполнил блестящую серию работ в области диенового синтеза с участием шестичленных  $\lambda^3\sigma^2P$ - и  $\lambda^3\sigma^2As$ -производных. Результатом исследований стали новые замещенные  $\lambda^3$ -арсинины и -фосфинины. Кроме того, доказана и обоснована более высокая активность в реакции Дильса-Альдера арсининов по сравнению с фосфининами.

#### 4. 2Н-1,2,3-Диазаарсолы

Ранее [57] нами было показано, что производные двухкоординированного фосфора 2Н-1,2,3-диазафосфолы вступают в реакцию диенового синтеза с гексахлорцикlopентадиеном. О способности 2Н-1,2,3-диазаарсолов реагировать с диенами сообщил Карье с соавт. [81] на примере взаимодействия с цикlopентадиеном и 2,3-диметилбутадиеном. При этом представлено сравнение активности 2-фенил-5-метил-1,2,3-диазаарсона (I), 2-метил-, 2-фенил- и 2-ацетил-5-метил-1,2,3-диазафосфолов и 5-метил-2-фенил-1,2,3-триазола по отношению к 2,3-диметилбутадиену.

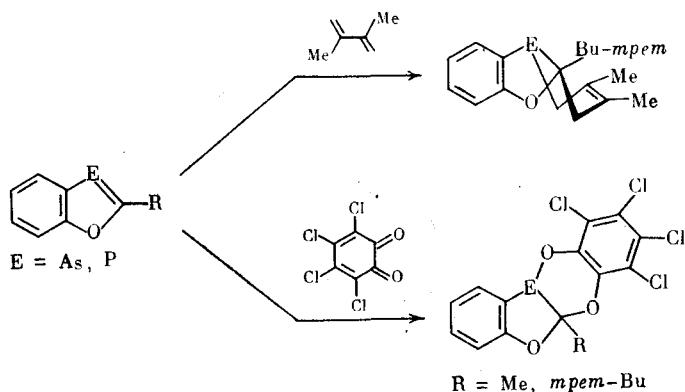


$E = P$ ,  $R = MeCO$ ,  $Ph$ ;  $E = As$ ,  $R = Ph$  (I).

Наиболее активными в этой реакции являются 2-ацетил-5-метил-1,2,3-диазофосфол и 5-метил-2-фенил-1,2,3-диазаарсон (I). Циклоаддуктов с 2,5-диметил-1,2,3-диазафосфолом и триазолом не получено. Отсутствие реакции триазола с 2,3-диметилбутадиеном наглядно показывает большую активность связей  $\lambda^3\sigma^2P=C$  и  $\lambda^3\sigma^2As=C$  по сравнению со связью  $\lambda^3\sigma^2N=C$  в рассматриваемых реакциях.

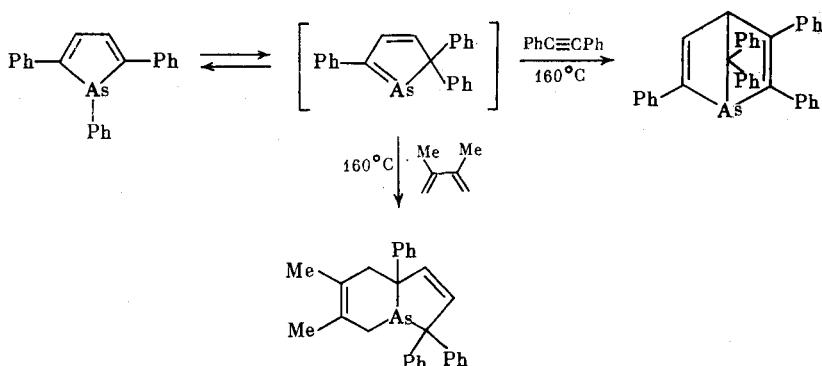
#### 5. 1,3-Бензоксаарсолы

1,3-Бензоксаарсолы и -бензоксафосфолы взаимодействуют [82] с 2,3-диметилбутадиеном и с тетрахлор-*o*-бензохиноном, образуя продукты [2+4]-цикlopрисоединения. Производное  $\lambda^3\sigma^2As$ -атома более реакционноспособно в этих реакциях, чем соединение  $\lambda^3\sigma^2P$ -атома.



### 6. 2,5,5-Трифениларсол

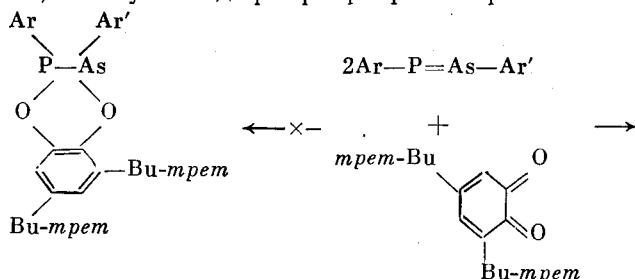
1,2,5-Трифениларсол при высокой температуре изомеризуется в 2,5,5-трифениларсол, который вступает в реакцию Дильса-Альдера и как диен (с толаном), и как диенофил (с 2,3-диметилбутадиеном) [37].

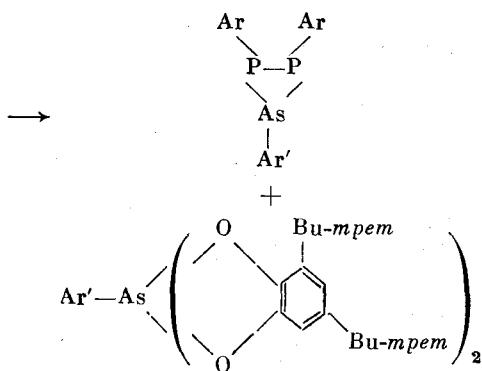


Аналогичные результаты получены для фосфорсодержащего соединения — 1-фенилфосфола [37]. Реакция Дильса-Альдера легче проходит с арсолами, чем с фосфолами, поскольку неподеленная электронная пара атома мышьяка менее реакционноспособна, чем неподеленная электронная пара фосфора, как считают авторы.

### 7. Фосфаарсаэтины

Данные о реакциях циклоприсоединения к ациклическим соединениям  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -атома в литературе практически отсутствуют. Имеется сообщение [83] о том, что попытка получить продукт [2+4]-циклоприсоединения взаимодействием  $\text{P}-(2,4,6\text{-три-}t\text{-бутилфенил})\text{-As(2,4,6\text{-три-}i\text{-пропилфенил})}$  фосфаарсаэтина с 3,5-ди-*t*-бутилортогохиноном не увенчалась успехом, а получены дифосфаарсиран и арсин:



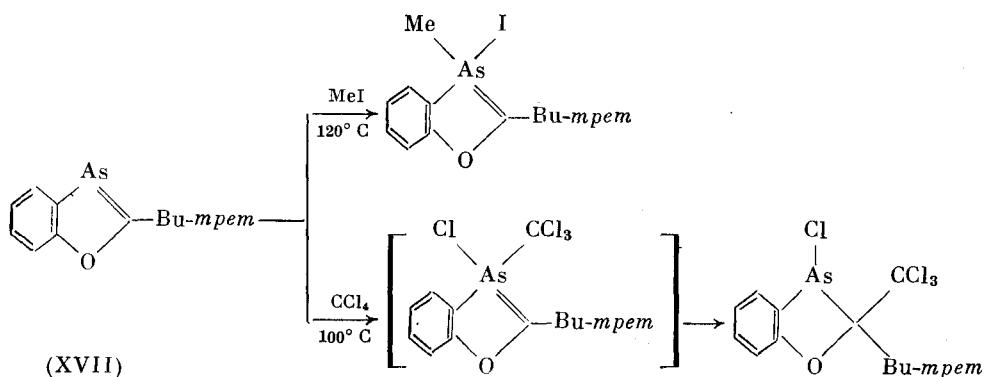


## V. АРОМАТИЧНОСТЬ

Описанные выше (гл. II—IV) химические свойства характеризуют соединения  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -атома как системы, родственные непредельным соединениям. Однако отдельные представители циклических производных двухкоординированного мышьяка проявляют и свойства ароматических систем.

1,3-Бензаза- и -бензоксаарсолы и 1,3-бензаза- и -бензоксафосфолы по характеру делокализации  $\pi$ -электронов (по данным УФ-спектров и рентгеноструктурного анализа) [84, 85] могут быть отнесены к ароматическим соединениям. Данные рентгеноструктурного анализа незамещенного бензазаарсала [84] (длины связей, величины углов, планарность молекулы) свидетельствуют об ароматичности последнего. Проведенное автором [85] сравнение структурных параметров бензимидазола, бензазафосфола и бензазаарсала между собой обнаруживает их электронное и структурное сходство.

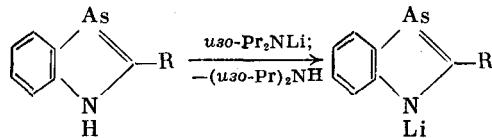
2-трит-Бутил-1,3-бензоксаарсол (XVII) проявляет низкую реакционную способность по отношению к электрофильтальным реагентам. Однако в жестких условиях он реагирует с  $\text{MeI}$  с образованием  $\lambda^5$ -1,3-бензоксаарсала [46].



С  $\text{CCl}_4$ , реакция идет легче. При этом, первичный продукт 1,1-присоединения перегруппировывается в  $\lambda^5$ -дигидробензоксаарсол.

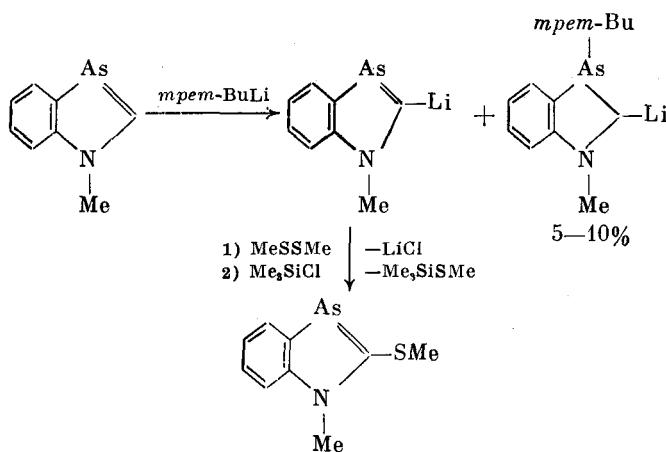
С «жесткими» основаниями 1,3-бензоксаарсол (XVII) и 2-трит-бутил-1,3-бензоксафосфол не реагируют [46], что также указывает на их ароматичность.

Металлизование 2R-1,3-бензазаарсолов [47] происходит в положение 1 азаарсольного кольца

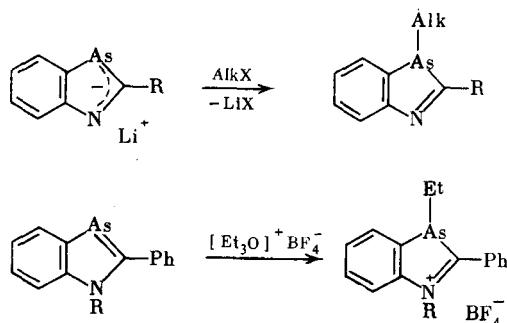


R = H, Me, *m*-*pem*-Bu, *iso*-Pr

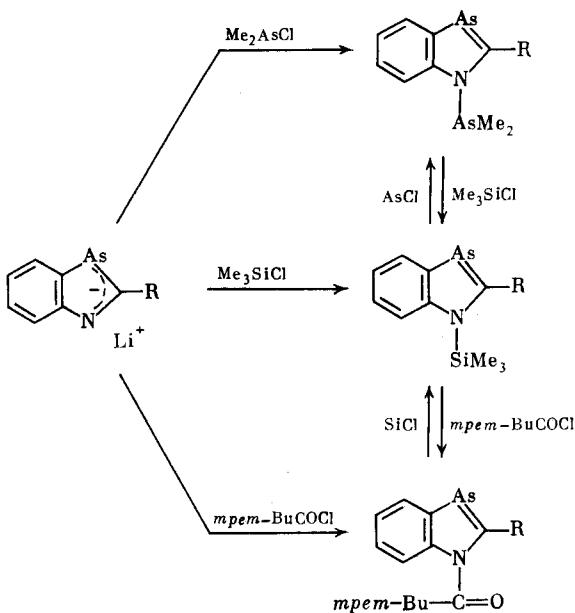
В отличие от незамещенного 1,3-бензазаарсона, который с *трет*-бутиллитием реагирует по механизму 1,2-присоединения, 1-метил-1,3-бензазаарсон *трет*-бутиллитием металлируется в положение 2. Продукт металлизации вступает во взаимодействие с диметилдисульфидом, образуя 1-метил-2-метилтио-1,3-бензазаарсон.



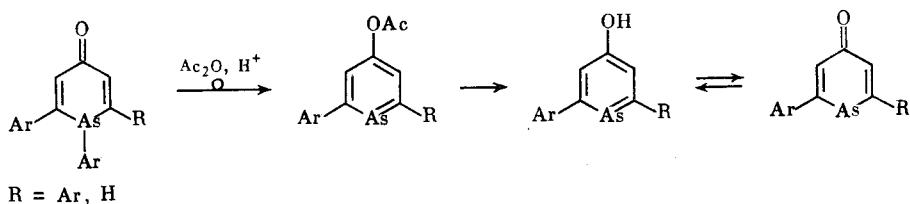
Если незамещенный 1,3-бензазаарсол с MeI не реагирует [86], то замещенные 1,3-бензазаарсолы алкилируются [47] по атому мышьяка



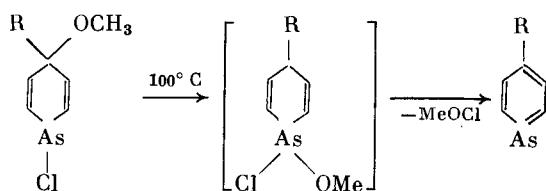
Интересную цепь замещений осуществили авторы работы [47]

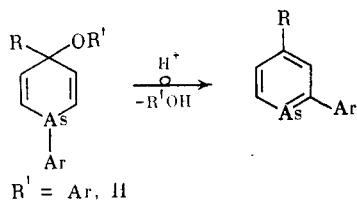


Свойства ароматических систем проявляют и представители другого класса  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -соединений — арсинины. Так, 1-арил- и 1,2-диариларсациклоценоны [87, 88] в ацетангириде в присутствии каталитического количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  подвергаются арсациклогексадиенон-арсафенольной перегруппировке, соответствующей перегруппировке в ароматическом ряду, и образуются 2-арил-6R-4-гидроксиарсенины. При щелочном омылении последних образуются 2,6-диариларсациклоцен-4-оны, которые в растворах существуют в равновесии со своей енольной формой. В отличие от 2,6-дизамещенных 4-гидроксиарсабензолов, незамещенный 4-гидроксиарсабензол [89] существует исключительно в форме енола, и тautомерии в циклодиеноне не происходит.

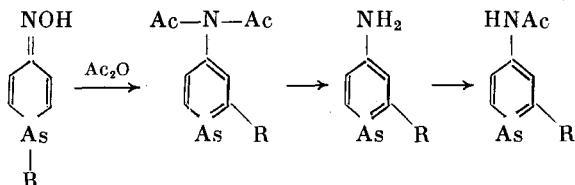


О переходе производных  $\lambda^3\sigma^3\text{As}$  в соединения  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ , как в системы более сопряженные, [2, 88, 90, 91] известно на ряде примеров

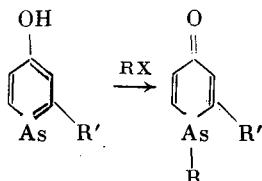




Интересный ряд превращений удалось осуществить Мэрклом и Рампелем [92] в ряду оксимов — аминоарсининов

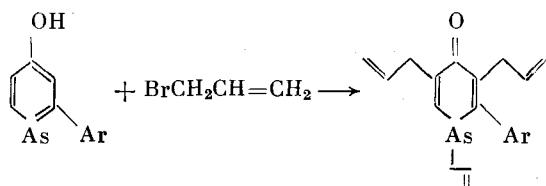


4-Гидроксиарсинины [87] алкилируются преимущественно по гидроксильной группе с последующей миграцией алкильного заместителя к атому мышьяка



$\text{R}' = \text{Ar, H}; \text{X} = \text{I, Br}$

В случае реакции 2-арил-4-гидроксиарсинина с 3-бромпропеном происходит также и замещение в арсабензольном кольце



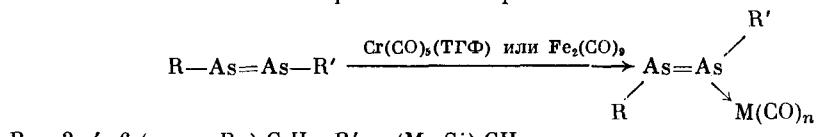
Из рассмотренных химических свойств арсининов (гл. IV и V) можно заметить их двойственную реакционную способность. С одной стороны, они вступают в реакции диенового синтеза как диены, с другой — в реакции, свойственные ароматическим соединениям. Правда, и те и другие типы реакций характеризуют арсинины как системы сопряженные. Способность арсининов вступать в реакции комплексообразования (см. следующую гл.) как по атому  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ , так и по всей  $\pi$ -системе также свидетельствует о многогранности их свойств.

## VI. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

О реакциях комплексообразования производными двухкоординированного мышьяка имеются некоторые сведения. Частично они включены в статью обзорного характера [7]. К настоящему времени известны  $\eta^1$ -,  $\eta^2$ - и  $\eta^6$ -комплексы соединений  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -атома.

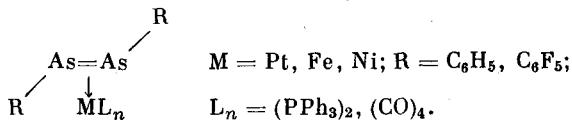
Диарсены [93, 94] способны образовывать  $\eta^1$ -комpleксы по одному

из атомов мышьяка с карбонилами хрома и железа

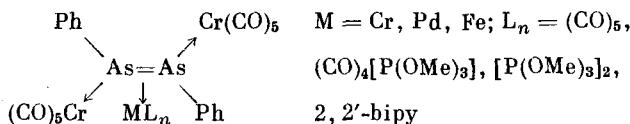


$R = 2, 4, 6-(p\text{-}tert\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $R' = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$

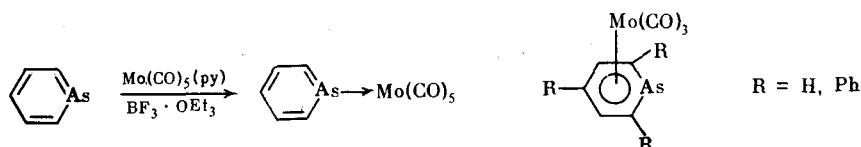
Авторами работ [94—97] получены  $\eta^2$ -комплексы диарсенов



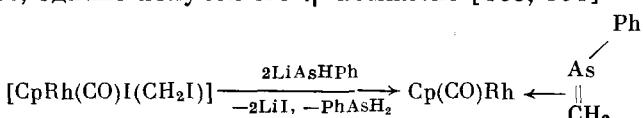
Дифенилдиарсен может вступать в реакцию комплексообразования и по кратной связи, и по атомам мышьяка [98—100], образуя следующие соединения:



В случае  $\lambda^3$ -арсининов известны  $\eta^1$ - [101] и  $\eta^6$ -комплексы [101, 102]

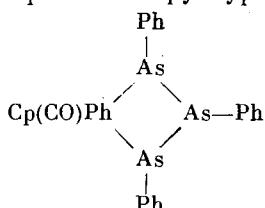


Замечено, что комплексообразование способствует стабилизации соединений  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -атома. Так, в свободном виде фениларсен  $\text{Ph}-\text{As}=\text{CH}_2$  не существует, однако получен его  $\eta^2$ -комплекс [103, 104]

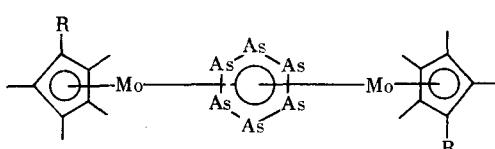


$\text{Cp} \equiv \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$

Последний при перекристаллизации частично изменяется в соединение, строение которого доказано рентгеноструктурным анализом

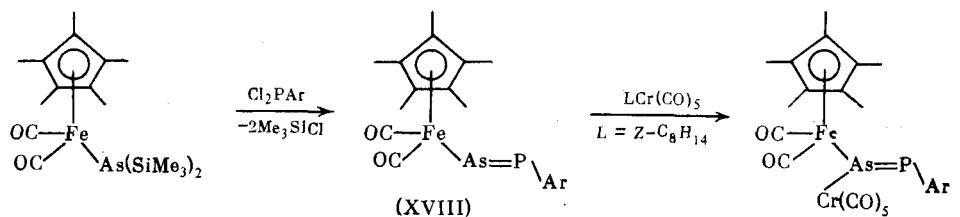


Гексаарсabenзол известен [30] в настоящее время только в виде  $\eta^6$ -комплексов

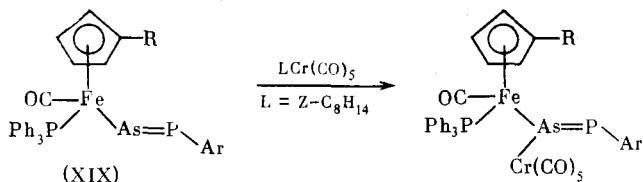


Образование фосфаарсена (XVIII) зафиксировано спектрально в реакционной смеси, а его комплекс выделен [105, 106]. Строение послед-

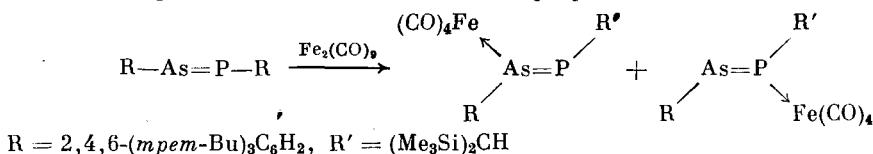
него доказано методом рентгеноструктурного анализа.



В отличие от соединения (XVIII), фосфаарсен (XIX) устойчив. При взаимодействии его с  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  авторами работы [107] получен  $\eta^1$ -комплекс.

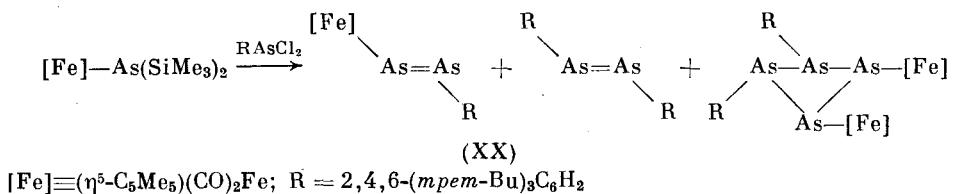


Фосфаарсены способны образовывать комплексы не только по атому  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ , но и по атому  $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ . В работах [108, 109] авторы получили смесь таких комплексов. Разделить последние не удалось, они идентифицированы спектрально с помощью ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .



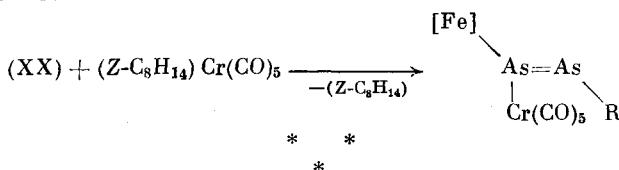
$\text{R} = 2,4,6-(m\text{pem-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2, \text{R}' = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$

Синтез диарсена (XX) [26] протекает неоднозначно, в отличие от аналогичного синтеза фосфаарсена (XVIII).



$[\text{Fe}] \equiv (\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}; \text{R} = 2,4,6-(m\text{pem-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$

Соединение (XX) неустойчиво. Однако его  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -производное оказалось устойчивым.



Рассмотренный в настоящем обзоре экспериментальный материал свидетельствует о высокой реакционной способности производных  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -атома. Многообразие проявляющихся при этом свойств открывает путь к различным химическим превращениям, к новым типам реакций и к синтезу новых мышьякорганических соединений. Поэтому актуально дальнейшее изучение химических свойств двухкоординированного мышьяка.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Dimroth K. // Top. Curr. Chem. 1973. V. 38. P. 1.
2. Märkl G. // Phosph. and Sulfur. 1977. V. 3. P. 77.
3. Швецов-Шиловский Н. И., Бобкова Р. Г., Игнатова И. П., Мельников Н. Н. // Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 967.
4. Fluck E. // Top. Phosph. Chem. 1980. V. 10. P. 193.
5. Appel R., Knoll F., Ruppert I. // Angew. Chem. 1981. B. 93. S. 771.
6. Cowley A. H., Kemp R. A. // Chem. Rev. 1985. V. 85. P. 367.
7. Scherer von O. J. // Angew. Chem. B. 97. P. 905.
8. Arbuzov B. A., Dianaova E. N. // Phosph. and Sulfur. 1986. V. 26. P. 203.
9. Grobe J., Schulze J., Le Van D., Szameitat J. // Ibid. 1986. V. 28. P. 239.
10. Lochschmidt S., Schmidpeter A. // Ibid. 1986. V. 29. P. 73.
11. Schmidpeter A., Karaghiosoff K. // Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989.
12. Becker G., Becker W., Mundt O. // Phosph. and Sulfur. 1983. V. 14. P. 267.
13. Märkl G., Seipka H. // Angew. Chem. 1986. B. 98. P. 286.
14. Märkl G., Lieb F. // Tetrahedron Lett. 1967. B. 77. S. 134.
15. Klebach Th. C., Dongen von H., Bickelhaupt F. // Angew. Chem. 1979. B. 91. S. 423.
16. Becker G., Guterkunst G. // Ibid. 1977. B. 89. S. 377; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1977. B. 16. S. 463.
17. Becker G., Münch A., Wessely H.-J. // Z. Naturforschung. 1981. B. 36b. S. 1080.
18. Binnewies M., Grobe J., Le Van D. // Phosph. and Sulfur. 1985. V. 21. P. 349.
19. Weber L., Meine G., Boese R. // Angew. Chem. 1986. B. 98. S. 463.
20. Cowley A. H., Lasch J. G., Norman N. C. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Communis. 1983. P. 881.
21. Escudie J., Couret C., Ranaivonjatovo H., Wolf J.-G. // Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 3625.
22. Cowley A. H., Lasch J. G., Norman N. C., Pakulski M. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 5506.
23. Романенко В. Д., Клебанский Е. О., Марковский Л. Н. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 2141.
24. Weber L., Bungardt D., Boese R., Blaser D. // Chem. Ber. 1988. B. 121. S. 853.
25. Curet C., Escudie J., Madaille Y. et al. // Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 2769.
26. Weber L., Bungardt D. // J. Organometal. Chem. 1988. V. 354. P. C1.
27. Ashe III A. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 3229.
28. Märkl G., Hauptmann H., Advens J. // Angew. Chem. 1972. B. 84. S. 440.
29. Märkl G., Dietl S. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 535.
30. Scherer von O. J., Sitzmann H., Wolmerhäuser G. // Angew. Chem. 1989. S. 214.
31. Ashe III A. J., Bellville D. J., Friedman H. S. // J. Chem. Soc. Chem. Communis. 1989. P. 880.
32. Vermeeg H., Bickelhaupt F. // Angew. Chem. 1989. B. 81. S. 1052.
33. Jutzi P., Deuchert K. // Ibid. 1969. B. 81. S. 1051; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1969. B. 8. S. 991.
34. Heinicke J., Tzschach A. // J. Organometal. Chem. 1978. V. 154. P. 1.
35. Heinicke J., Tzschach A., Raap B. // J. Organometal. Chem. 1980. V. 186. P. 39.
36. Heinicke J. // Z. Chem. 1989. B. 29. S. 71.
37. Sennay G., Matthey F. // Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 4713.
38. Braye E. H., Caplier I., Saussez R. // Ibid. 1971. V. 27. P. 5523.
39. Märkl G., Martin C. // Ibid. 1973. P. 4503.
40. Арбузов Б. А., Дианова Э. Н., Заботина Е. Я. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 150.
41. Märkl G., Seitz H. // Tetrahedron Lett. 1985. V. 27. P. 2957.
42. Арбузов Б. А., Дианова Э. Н., Заботина Е. Я., Чадаева Н. А. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 835.
43. Becker G., Becker W., Uhl G. et al. // Phosph. and Sulfur. 1983. V. 18. P. 7.
44. Кокорев Г. И., Мусин Р. З., Баатрутдинов Ш. Х. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 1551.
45. Кокорев Г. И., Литвинов И. А., Наумов В. А. и др. // Там же. 1989. Т. 59. С. 1556.
46. Heinicke J., Tzschach A. // Phosph. and Sulfur. 1984. V. 20. P. 347.
47. Heinicke J., Petrasch A., Tzschach A. // J. Organometal. Chem. 1983. V. 258. P. 257.
48. Арбузов Б. А., Дианова Э. Н., Чадаева Н. А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. С. 1130.
49. Арбузов Б. А., Дианова Э. Н., Заботина Е. Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 2819.
50. Яновский А. И., Стручков Ю. Т., Дианова Э. Н. и др. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. С. 120.
51. Garrie R., Yeung Lam Ko Y. Y. C., De Sarlo F., Brandi A. // J. Chem. Soc. Chem. Comms. 1981. P. 1131.
52. Yeung Lam Ko Y. Y. C., Tonnard F., Garrie R. et al. // Tetrahedron. 1983. V. 39. P. 1507.

53. *Yeung Lam Ko Y. Y. C., Carrie R., De Sarlo F., Brandi A.*//*Canad. J. Chem.* 1983. V. 61.  
 54. *Арбузов Б. А., Дианова Э. Н., Чадаева Н. А.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1982. С. 1432.  
 55. *Литвинов И. А., Стручков Ю. Т., Арбузов Б. А. и др.*//*Докл. АН СССР.* 1984. Т. 274. С. 828.  
 56. *Арбузов Б. А., Черепинский-Малов В. Д., Дианова Э. Н. и др.*//*Там же.* 1978. Т. 243. С. 358.  
 57. *Арбузов Б. А., Дианова Э. Н., Самитов Ю. Ю.*//*Там же.* 1979. Т. 244. С. 1117.  
 58. *Литвинов И. А., Стручков Ю. Т., Арбузов Б. А. и др.*//*Там же.* 1983. Т. 268. С. 885.  
 59. *Арбузов Б. А., Дианова Э. Н.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1977. С. 1453.  
 60. *Арбузов Б. А., Дианова Э. Н., Галеева И. З.*//*Там же.* 1982. С. 1196.  
 61. *Литвинов И. А., Стручков Ю. Т., Арбузов Б. А. и др.*//*Там же.* 1982. С. 2718.  
 62. *Литвинов И. А., Стручков Ю. Т., Арбузов Б. А. и др.*//*Там же.* 1984. С. 2023.  
 63. *Литвинов И. А., Стручков Ю. Т., Арбузов Б. А. и др.*//*Там же.* 1983. С. 2280.  
 64. *Ильясов А. В., Чернов А. Н., Нафикова А. А. и др.*//*Журн. общ. химии.* 1984. Т. 54. С. 1511.  
 65. *Арбузов Б. А., Дианова Э. Н., Галеева И. З. и др.*//*Там же.* Т. 55. С. 3.  
 66. *Арбузов Б. А., Дианова Э. Н., Галеева И. З. и др.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. С. 230.  
 67. *Appel R., Gaitzsch Th., Koch F.*//*Angew. Chem.* 1985. V. 97. P. 421.  
 68. *Арбузов Б. А., Дианова Э. Н., Заботина Е. Я.*//*Докл. АН СССР.* 1983. Т. 273.  
 69. *Литвинов И. А., Стручков Ю. Т., Арбузов Б. А. и др.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1983. С. 2275.  
 70. *Арбузов Б. А., Дианова Э. Н., Заботина Е. Я. и др.*//*Там же.* 1987. С. 633.  
 71. *Арбузов Б. А., Дианова Э. Н., Заботина Е. Я. и др.*//*Журн. общ. химии.* 1985. Т. 55.  
 72. *Märkl G., Advena J., Hauptmann H.*//*Tetrahedron Lett.* 1972. P. 1961.  
 73. *Märkl G., Lieb F.*//*Angew. Chem.* 1968. B. 80. S. 702.  
 74. *Ashe III A. J., Cordon M. D.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 7596.  
 75. *Märkl G., Advena J., Hauptmann H.*//*Tetrahedron Lett.* 1972. P. 3961.  
 76. *Ashe III A. J., Friedman H. S.*//*Ibid.* 1977. P. 1283.  
 77. *Märkl G., Dietl S.*//*Ibid.* 1978. V. 29. P. 539.  
 78. *Märkl G., Dorfmeister G.*//*Ibid.* 1987. V. 28. P. 1093.  
 79. *Märkl G., Dietl S., Ziegler M. L., Nuber B.*//*Angew. Chem.* 1988. B. 100. S. 426.  
 80. *Märkl G., Dietl S., Ziegler M. L., Nuber B.*//*Ibid.* 1988. B. 100. S. 720.  
 81. *Yeung Lam Ko Y. Y. C., Carrie R., Toupet L., De Sarlo F.*//*Bull. Soc. chim. France.* 1986. P. 115.  
 82. *Heinicke J., Tzschach A.*//*Tetrahedron Lett.* 1983. V. 24. P. 5481.  
 83. *Smit C. N., Nemansky M., Bickelhaupt F.*//*Abstracts of Papers of X Internat. Conf. on Phosphorus Chemistry.* Вопп, 1987. В. 53.  
 84. *Richter R., Sieler J., Richter A.*//*Z. Anorg. Allg. Chem.* 1983. B. 501. S. 146.  
 85. *Hausen H.-D., Weckler G.*//*Ibid.* 1985. B. 520. S. 107.  
 86. *Issleib K., Volmer R.*//*Ibid.* 1981. B. 481. S. 22.  
 87. *Märkl G., Rampal J. B.*//*Tetrahedron Lett.* 1988. P. 1471.  
 88. *Märkl G., Rampal J. B.*//*Ibid.* 1977. P. 3449.  
 89. *Märkl G., Rampal J. B.*//*Ibid.* 1976. P. 4143.  
 90. *Märkl G., Kellerer H., Kneidl F.*//*Ibid.* 1975. P. 2411.  
 91. *Märkl G., Bergbauer A., Rampal J. B.*//*Ibid.* 1983. V. 24. P. 4079.  
 92. *Märkl G., Rampal R.*//*Tetrahedron Lett.* 1978. P. 1175.  
 93. *Cowley A. H., Lasch J. G., Pakulski M.*//*Angew. Chem.* 1983. B. 95. S. 1019.  
 94. *Elmes P. S., Scudder M. L., West B. O.*//*J. Organometal. Chem.* 1976. V. 122. P. 281.  
 95. *Elmes P. S., Leverett P., West B. O.*//*Chem. Commun.* 1971. P. 747.  
 96. *Fenske D., Merzweiler K.*//*Angew. Chem.* 1984. B. 96. S. 600.  
 97. *Jacob M., Weiss E.*//*J. Organometal. Chem.* 1978. V. 153. P. 31.  
 98. *Huttner G., Schmid H.-G., Frank A., Orama O.*//*Angew. Chem.* 1976. B. 88. S. 255.  
 99. *Huttner G., Jibril I.*//*Ibid.* 1984. B. 96. P. 709.  
 100. *Lang H., Huttner G., Sigwarth B. et al.*//*Z. Naturforsch.* 1986. Teil B. V. 41. P. 191.  
 101. *Ashe III A. J., Colburn J. C.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 8099.  
 102. *Märkl G., Baier H., Liebl R., Mayer K. K.*//*J. Organometal. Chem.* 1981. V. 217.  
 103. *Werner H., Paul W., Zolk R.*//*Angew. Chem.* 1984. B. 96. S. 617.  
 104. *Werner H., Paul W., Wolf J. et al.*//*Chem. Ber.* 1989. B. 122. S. 1061.  
 105. *Weber L., Bungardt D., Boese R.*//*Ibid.* 1988. B. 121. S. 1535.  
 106. *Weber L., Bungardt D., Sonnenberg U., Boese R.*//*Angew. Chem.* 1988. B. 100. S. 1595.  
 107. *Weber L., Bungardt D., Boese R., Bläser D.*//*Chem. Ber.* 1988. B. 121. S. 1033.  
 108. *Pakulski M., Ando F., Wright T. G.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 1105. P. 7751.  
 109. *Cowley A. H., Kilduff J. E., Lasch J. G. et al.*//*Organometallics.* 1984. V. 3. P. 1044.

Научно-исследовательский химический  
институт им. А. М. Бутлерова Казанского  
государственного ун-та им. В. И. Ульянова-Ленина