

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 деновой 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  $\text{As}=\text{X}$ -связи ( $\text{X}=\text{C}, \text{As}, \text{P}$ ) или по всей  $\pi$ -системе связей.

Библиография — 109 ссылок

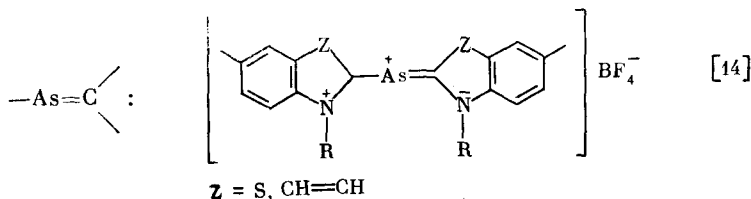
## ОГЛАВЛЕНИЕ

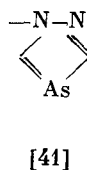
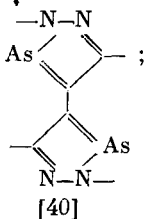
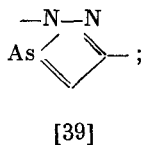
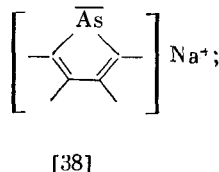
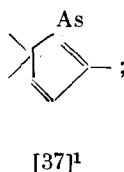
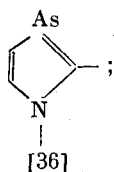
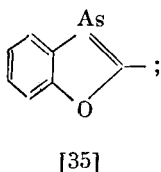
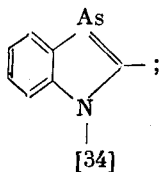
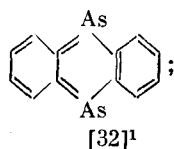
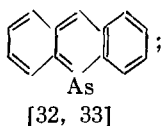
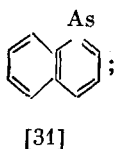
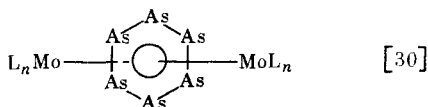
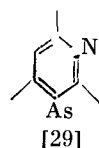
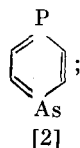
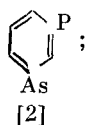
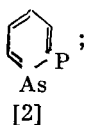
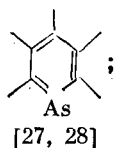
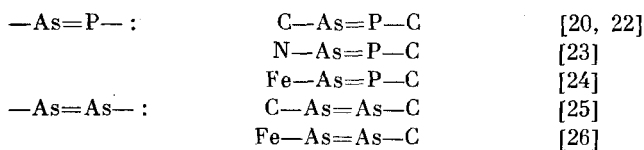
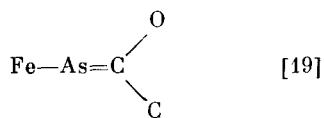
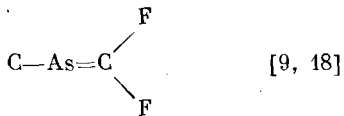
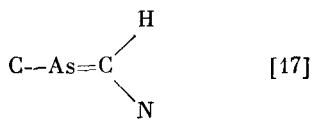
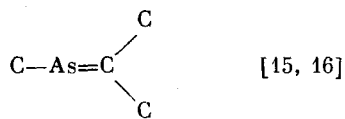
I. Введение	317
II. Димеризация и 1,2-присоединение	319
III. [2+3]-Циклоприсоединение	321
IV. [2+4]-Циклоприсоединение	326
V. Аromaticность	331
VI. Комплексообразование	334

## 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- $\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{C}\equiv\text{As}$  [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).

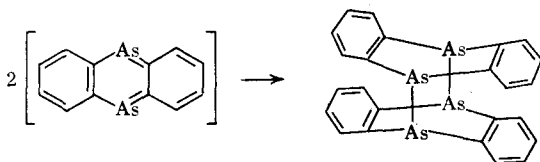




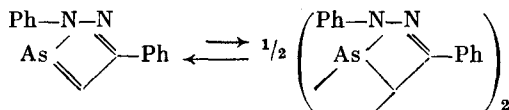
<sup>1</sup> Зафиксированы в виде первичных неустойчивых продуктов.

## 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.

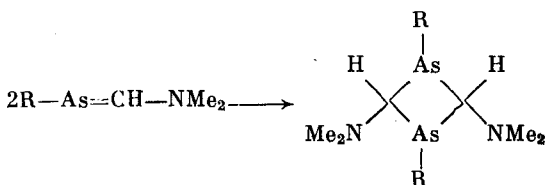


При синтезе и длительном хранении 2,5-дифенил-1,2,3-диазаарсола нами [42] наблюдалась его частичная димеризация. Замечено, что между мономером и димером существует подвижное равновесие, смещение которого в ту или иную сторону зависит от природы растворителя. Так, в эфире, бензоле,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$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

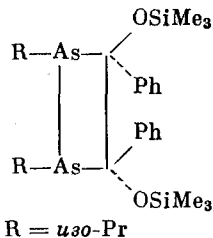
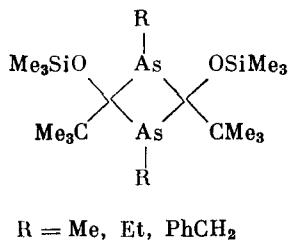


Димеризация 2,5-дифенил-1,2,3-диазаарсола проходит быстрее, чем взаимодействие при комнатной температуре с трихлорацетилизотиоцианатом или дифенилдиазометаном.

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.

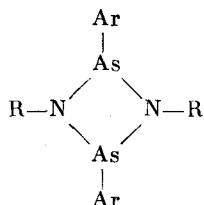


Авторы работы [43] наблюдали два способа димеризации с образованием 1,2- или 1,3-диарсэтанов



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

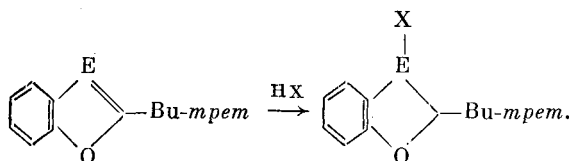
Попытки получить производные с  $\lambda^3\sigma^2\text{As}=\text{N}$ -связью [44, 45] привели к отрицательному результату. Авторами выделены диазиадарсетидины



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

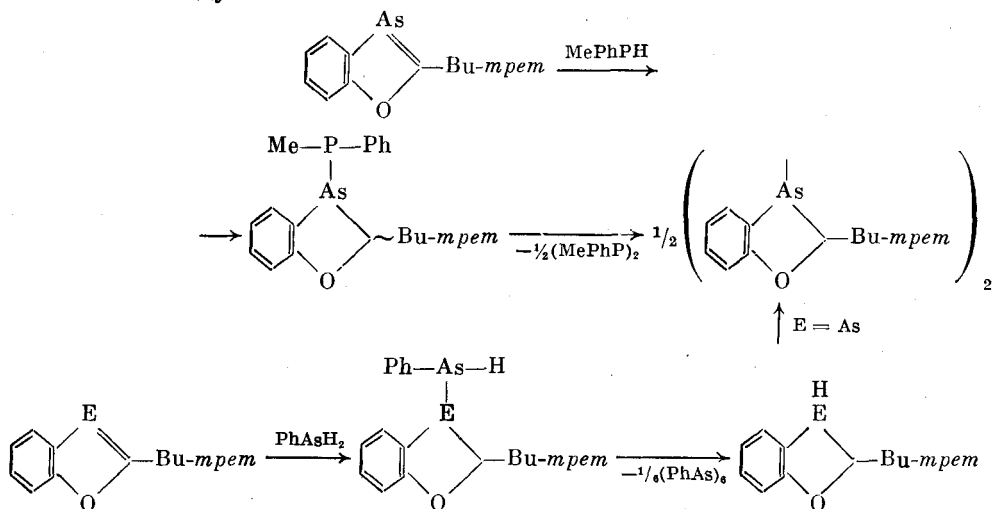
1,3-Бензокса- и бензазаарсолы по склонности к реакциям 1,2-присоединения [46] можно отнести к непредельным соединениям.

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.

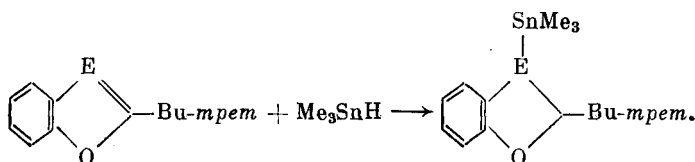


$\text{X} = \text{I}, \text{Cl}, \text{SPh}$

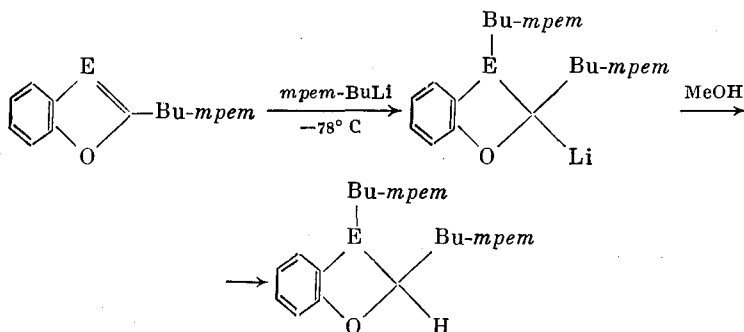
Более высокая активность соединения с  $\text{As}=\text{C}$ -связью наблюдается и в реакциях с метилфенилфосфином и фениларсином. Реакции протекают по следующей схеме:



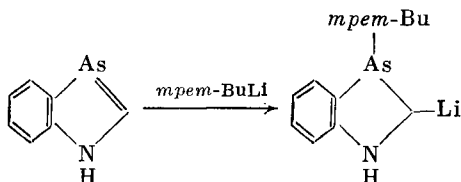
Присоединение триметилоловогидрида происходит по связям  $\text{As}=\text{C}$  и  $\text{P}=\text{C}$  1,3-бензоксаарсола и 1,3-бензоксафосфола



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



В отличие от 1,3-бензоксаарсолов, 1,3-бензазаарсолов 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 двоевязанности  $E=C$ -связи.

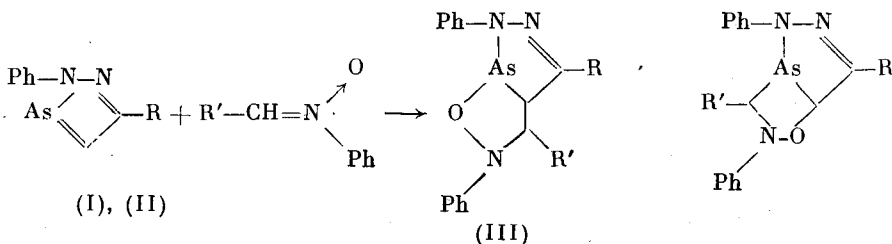
### III. [2+3]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ

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

#### 1. 2Н-1,2,3-Диазаарсолов

а) Реакции с нитронами, нитрилоксидами, нитрилилидами

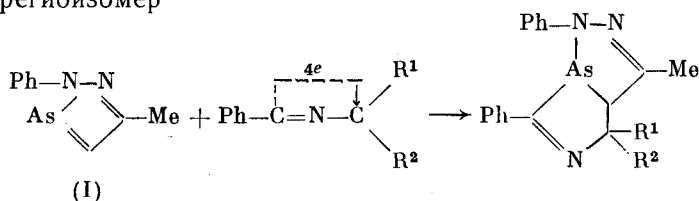
Циклоприсоединение по связи  $\lambda^3\sigma^2 As=C$  осуществлено впервые при взаимодействии 2Н-1,2,3-диазаарсолов (I), (II) с нитронами [48–50].



$R = Me$  (I),  $R = Ph$  (II),  $R' = Ph, n-NO_2C_6H_4$ .

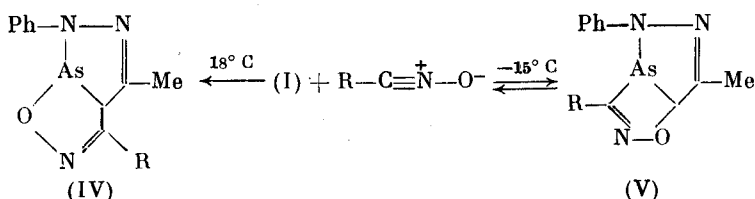
Методом рентгеноструктурного анализа [48] установлено, что из двух возможных изомеров образуется 2,7-дифенил-4-R-6-R'-1-арса-2,3,7-триаза-8-окса-бицикло[3,3,0]окт-3-ен (III). Аналогичных соединений на основе 2Н-1,2,3-диазафосфола получить не удалось.

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



$R^1 = Ph, R^2 = H; R^1 = R^2 = H; R^1 = R^2 = Me.$

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



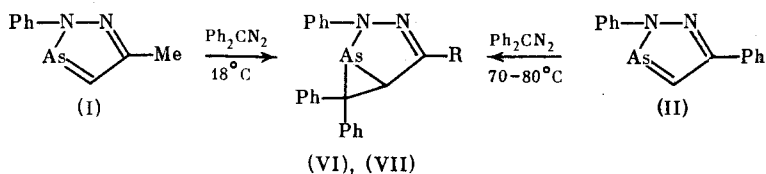
$R = n\text{-ClC}_6\text{H}_4, m\text{-pen-Bu}, Me, Ph.$

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 ретроциклоприсоединения.

Возможно, что в описанной выше реакции 2Н-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 арсианам (VI) [49] и (VII) [42, 54]. Получение арсианов (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 арсианы (VI), (VII).

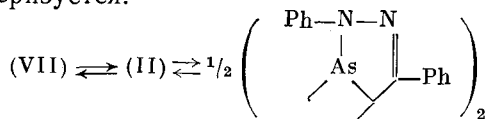


$R = Me(VI); R = Ph(VII).$

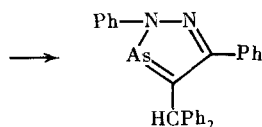
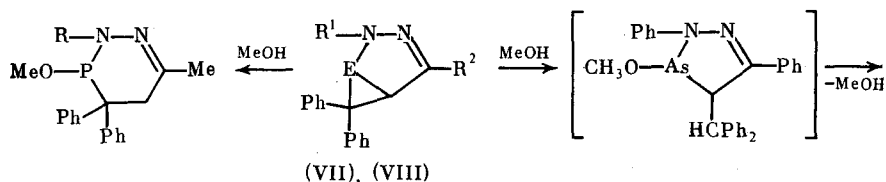
Диазаарсол (I) более активен в этой реакции, чем диазаарсол (II). Полученные соединения (VI), (VII) являются первыми представителями бициклических арсианов. Строение продукта (VII) установлено мето-

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 P—C [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  $\lambda^3\sigma^2\text{As} \rightarrow \lambda^3\sigma^2\text{As}$  в ряду диазаарсолов. В ряду арсининов такая изомеризация известна (см. например, [2] и гл. V настоящего обзора).

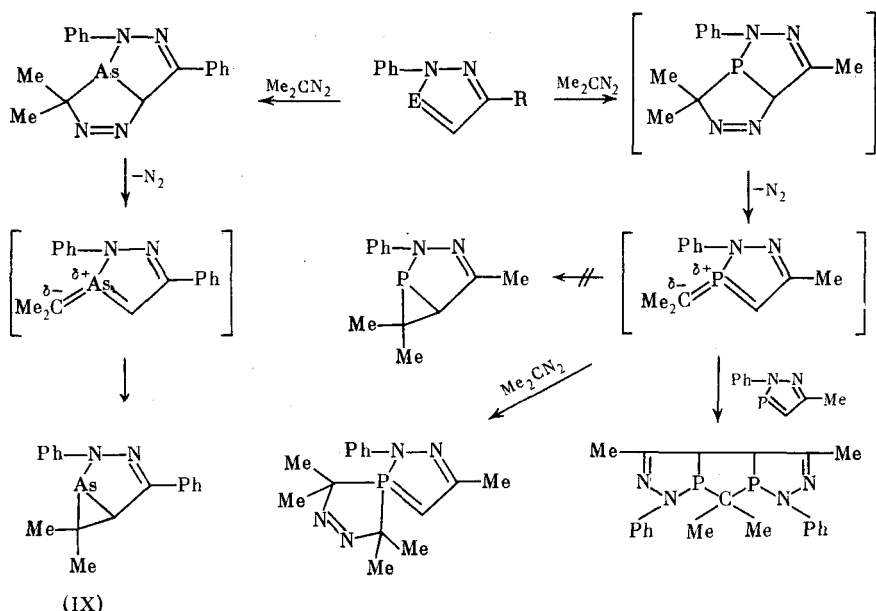


E = As (VII), P (VIII).

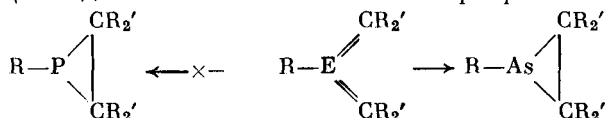
### в) Реакции с 2-дiazoproпаном

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

В реакции с 2Н-1,2,3-диазаарсолом 2-дiazoproпан [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 диинилд превращается в продукт (IX).



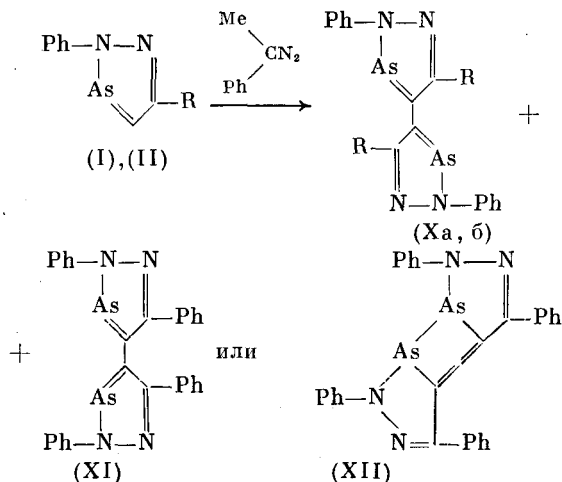
Полученным в реакции с 2-диазопропаном результатам аналогичны сведения, сообщаемые в работе [67] по ациклическим дилидам фосфора и мышьяка. Дирид мышьяка замыкается в арсиановое кольцо



$E = As, P; R = Ph, m\text{-}pet\text{-}Bu; R' = SiMe_3.$

#### г) Реакции с метилфенилдиазометаном

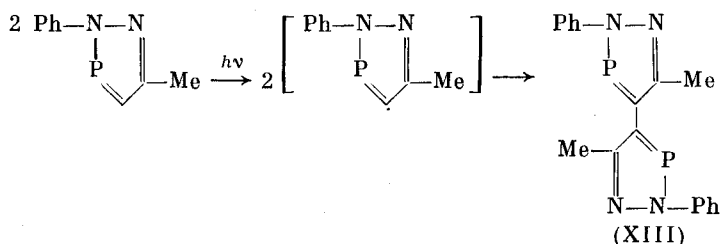
При взаимодействии 2Н-1,2,3-диазафосфолов с метилфенилдиазометаном ранее [68, 69] были получены бициклические фосфираны в виде двух геометрических изомеров. В реакции 2Н-1,2,3-диазаарсолов с данным диазосоединением аналогичных изомеров бициклических арсиранов выделено не было. Получены первые 1,4-диарса-1,3-бутадиены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



$R = Me(a), Ph(б).$

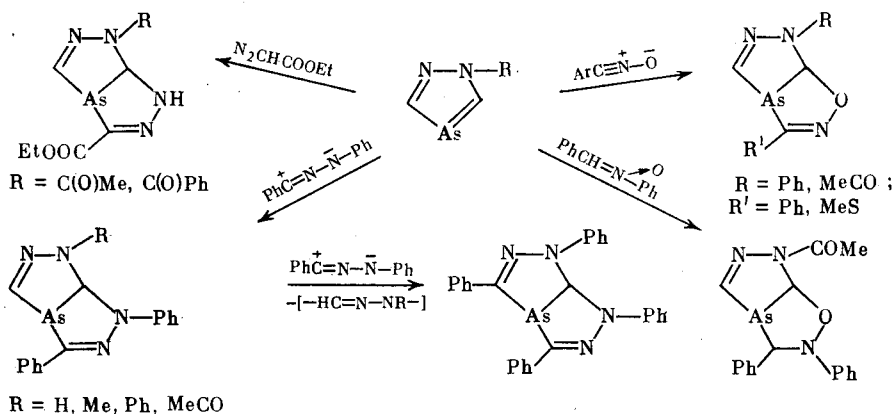


Кроме того, в случае 2,5-дифенил-1,2,3-диазаарсола (II) выделен второй изомер (XI) или (XII), рентгеноструктурный анализ которого сделать не удалось из-за недостаточно хорошего качества кристаллов. *транс*-4,4'-Дидегидро-бис-(5-метил-2-фенил-1,2,3-диазаарсол) (Xб) оказался полным аналогом (данные рентгеноструктурного анализа) *транс*-4,4'-дидегидро-бис-(5-метил-2-фенил-1,2,3-диазафосола) (XIII) [40, 70, 71]. Имеющиеся в настоящее время сведения о реакционной способности диазаарсолов 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-диазафосола



## 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-диазаарсолов по сравнению с N-алкил- и N-арил-производными, что объясняется авторами понижением стабилизации ароматической системы диазаарсольного цикла в ацил- и бензоилзамещенных соединениях.



[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-диазаарсола (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-диазаарсола. 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-диазаарсолов (I), (II) с дифенилнитроном был полу-

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

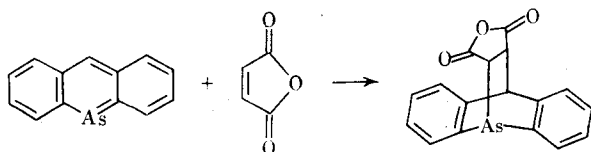
Данные о полярности связи  $\lambda^3\sigma^2\text{As}=\text{C}$  нами в литературе не встречались. Тем не менее, факт образования различных региоизомеров на основе 2Н-1,2,3- и 1Н-1,2,4-диазаарсолов и дифенилнитрона свидетельствует о том, что региоселективность циклоприсоединения по связи  $\text{As}=\text{C}$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

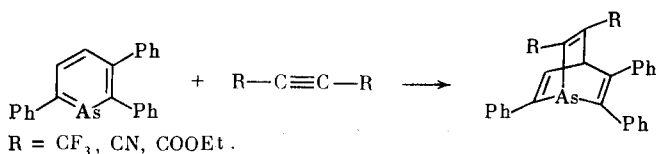
##### 1. 9-Арсаантрацен

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

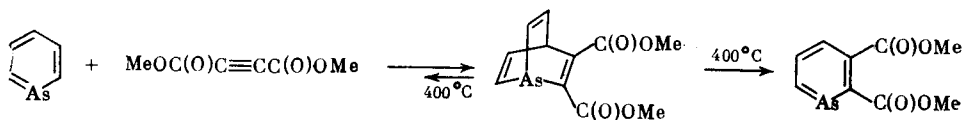


##### 2. $\lambda^3$ -Арсинины

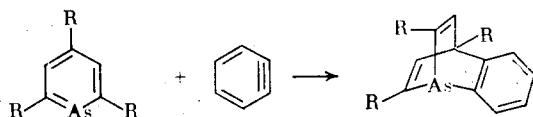
Впервые о реакционной способности арсининов как диенов сообщил Мэркл [72].



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

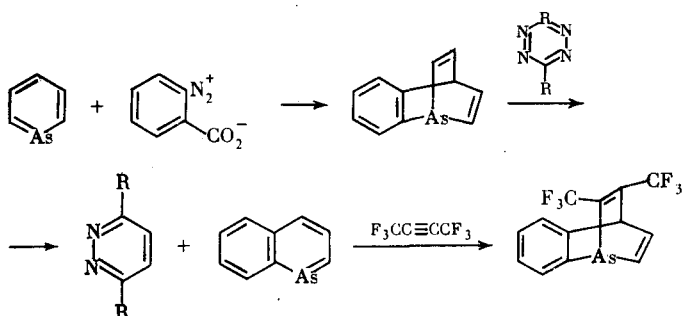


Получающийся при 400°C 2,3-дикарбометоксиарсинин вступает в реакцию диенового синтеза с аринами и ведет к бензарсабарреленам [72].

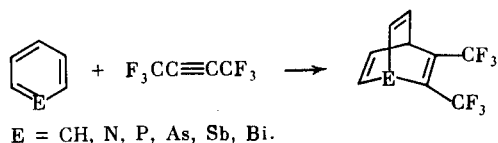


Аше с соавт. [31] осуществил ряд превращений, в ходе которых имело место [2+4]-циклоприсоединение с участием  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -производного:

- 1) взаимодействие арсинина с бензодиазониум-2-карбоксилатом и
- 2) взаимодействие 1-арсанафталина с гексафтордиметилацетиленом



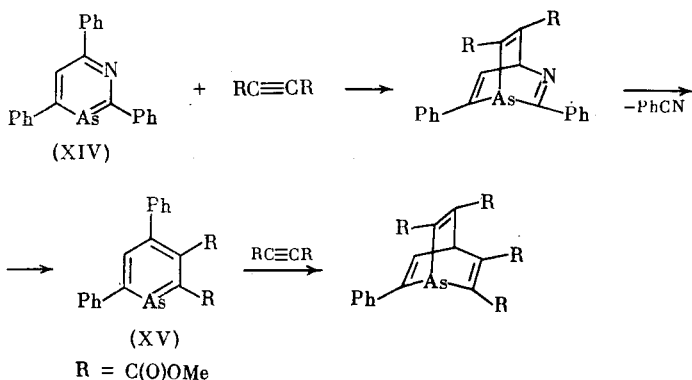
Сравнение диеновой активности бензола, пиридина, фосфинина, арсинина, стибина, висмутина по отношению к гексафторбутину показало [76], что чем менее электроотрицателен гетероатом в цикле, тем легче протекает реакция Дильса-Альдера.



### 3. 1,3-Азаарсинины

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

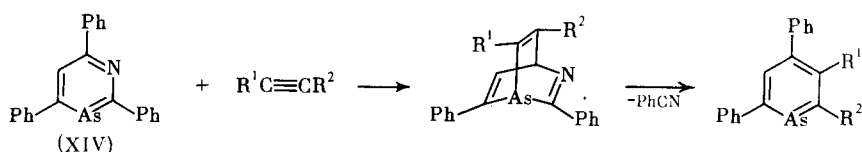
2,4,6-Трифенил-1,3-азаарсинин (XIV) вступает в реакцию Дильса-Альдера с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты с образованием 1,3-азаарсабаррелена, который в процессе реакции разрушается до арсинина (XV). Последний участвует в дальнейшей реакции диенового синтеза с исходным диметилowym эфиром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



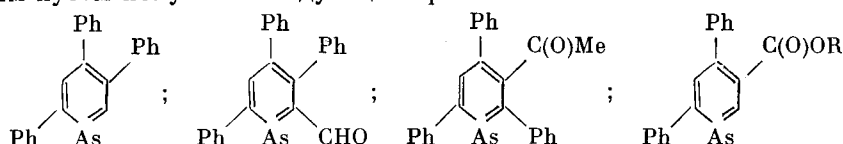
В противоположность азаарсинину (XIV), реакция 2,4,6-трифенил-1,3-азафосфинина с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты останавливается на стадии образования аналогичных соединению (XV) производных  $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ -фосфининов. Фосфинины дальше не вступают в реакцию с ацетилендикарбоновым эфиром,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

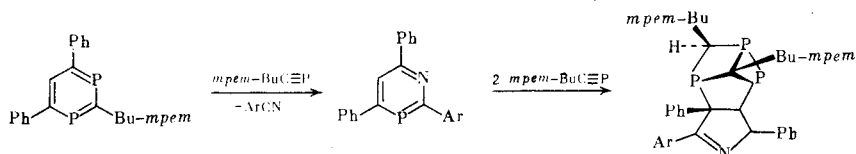


Таким путем получены следующие арсинины:

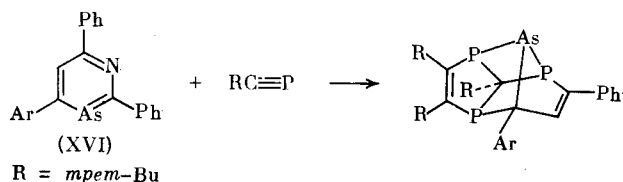


R = Me, H

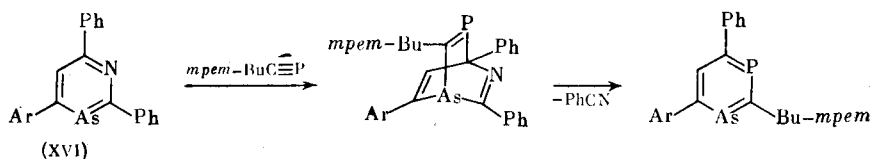
Интересные данные получены Мэрклом с соавт. при изучении взаимодействия 1,3-азафосфининов [78, 79] и 1,3-азаарсининов [80] с *трет*-бутил-1-фосфаэтином. 1,3-Азафосфинины в данной реакции образуют пентатетрациклические соединения



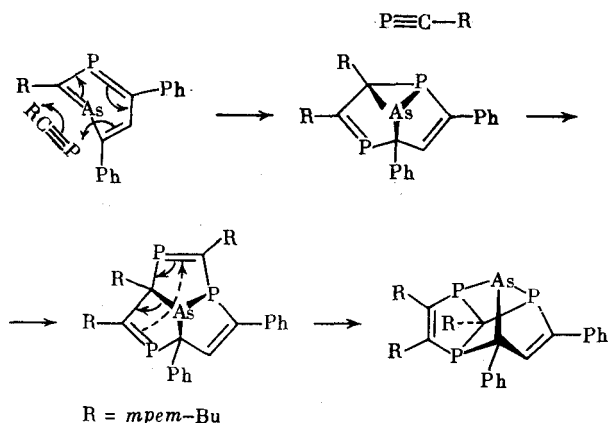
1,3-Азаарсинины (XVI) ведут себя в этой реакции иначе: образуется соединение состава 1 : 3. Рентгеноструктурный анализ показал, что продукт реакции представляет собой систему из трех пятичленных и одного четырехчленного цикла



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



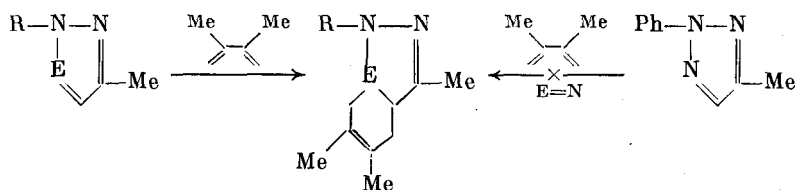
Последний взаимодействует с фосфаэтином, как считают авторы, по следующему механизму:



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 гексахлорциклопентадиеном. О способности 2Н-1,2,3-диазаарсолов реагировать с диенами сообщил Карье с соавт. [81] на примере взаимодействия с циклопентадиеном и 2,3-диметилбутадиеном. При этом представлено сравнение активности 2-фенил-5-метил-1,2,3-диазаарсола (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.

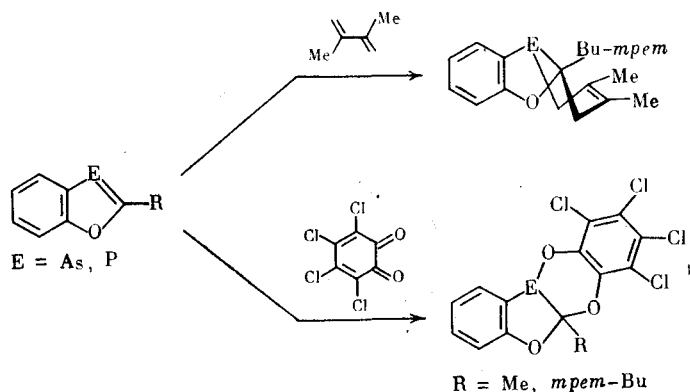


$E = P, R = \text{MeCO}, \text{Ph}; E = \text{As}, R = \text{Ph (I)}.$

Наиболее активными в этой реакции являются 2-ацетил-5-метил-1,2,3-диазафосфол и 5-метил-2-фенил-1,2,3-диазаарсол (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.

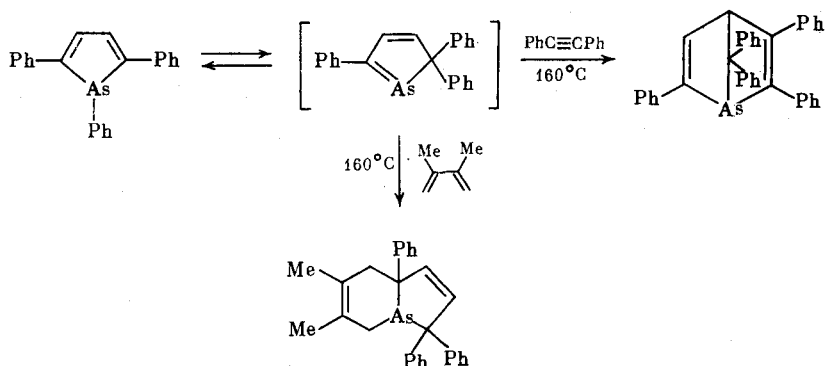
#### 5. 1,3-Бензоксаарсолы

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



## 6. 2,5,5-Трифениларсол

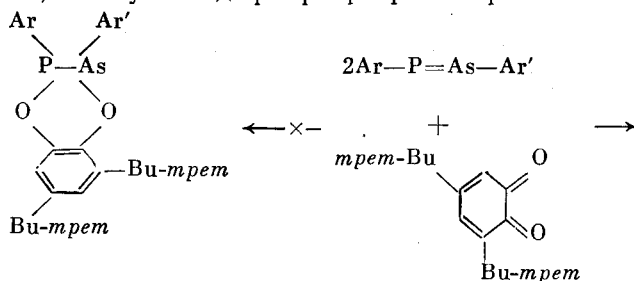
1,2,5-Трифениларсол при высокой температуре изомеризуется в 2,5,5-трифениларсол, который вступает в реакцию Дильса-Альдера и как диен (с толаном), и как диенофил (с 2,3-диметилбутадиеном) [37].

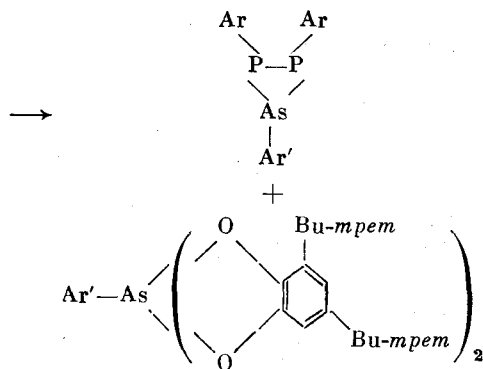


Аналогичные результаты получены для фосфорсодержащего соединения — 1-фенилфосфола [37]. Реакция Дильса-Альдера легче проходит с арсолами, чем с фосфолами, поскольку неподеленная электронная пара атома мышьяка менее реакционноспособна, чем неподеленная электронная пара фосфора, как считают авторы.

## 7. Фосфаарсаэны

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 Р-(2,4,6-три-*трет*-бутилфенил)-As-(2,4,6-три-*изо*-пропилфенил)фосфаарсаэна с 3,5-ди-*трет*-бутилортохиноном не увенчалась успехом, а получены дифосфаарсиран и арсин:



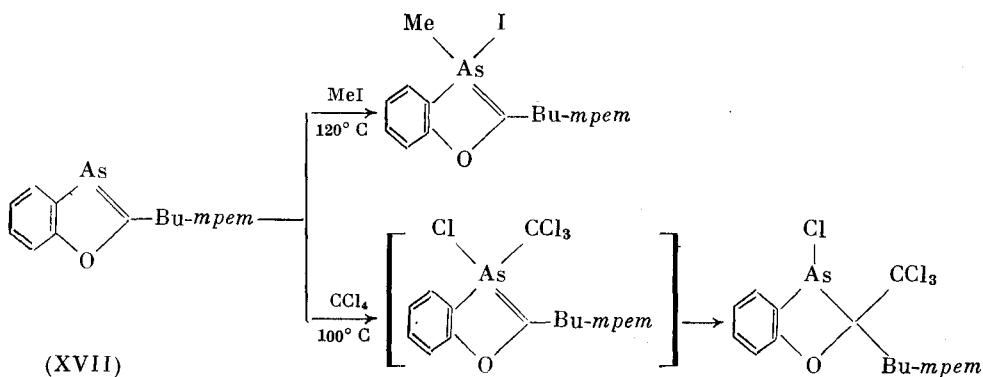


## V. АРОМАТИЧНОСТЬ

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 бензазаарсола [84] (длины связей, величины углов, планарность молекулы) свидетельствуют об ароматичности последнего. Проведенное автором [85] сравнение структурных параметров бензимидазола, бензазафосфола и бензазаарсола между собой обнаруживает их электронное и структурное сходство.

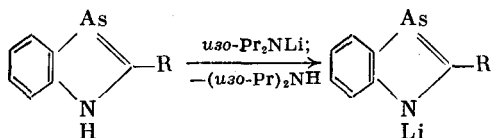
2-*трет*-Бутил-1,3-бензоксаарсол (XVII) проявляет низкую реакционную способность по отношению к электрофильным реагентам. Однако в жестких условиях он реагирует с MeI с образованием  $\lambda^5$ -1,3-бензоксаарсола [46].



С  $\text{CCl}_4$  реакция идет легче. При этом, первичный продукт 1,1-присоединения перегруппировывается в  $\lambda^3$ -дигидробензоксаарсол.

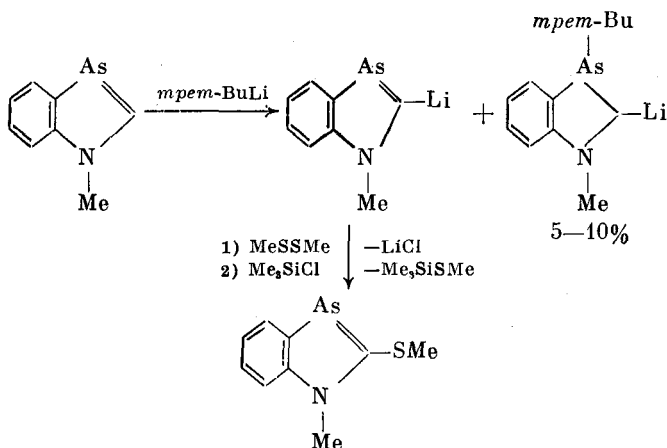
С «жесткими» основаниями 1,3-бензоксаарсол (XVII) и 2-*трет*-бутил-1,3-бензоксафосфол не реагируют [46], что также указывает на их ароматичность.

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

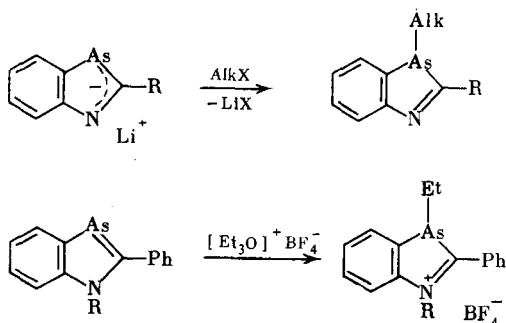


R = H, Me, *tert*-Bu, *iso*-Pr

В отличие от незамещенного 1,3-бензазаарсолов, который с *tert*-бутиллитием реагирует по механизму 1,2-присоединения, 1-метил-1,3-бензазаарсол *tert*-бутиллитием металлируется в положение 2. Продукт металлирования вступает во взаимодействие с диметилдисульфидом, образуя 1-метил-2-метилтио-1,3-бензазаарсол.

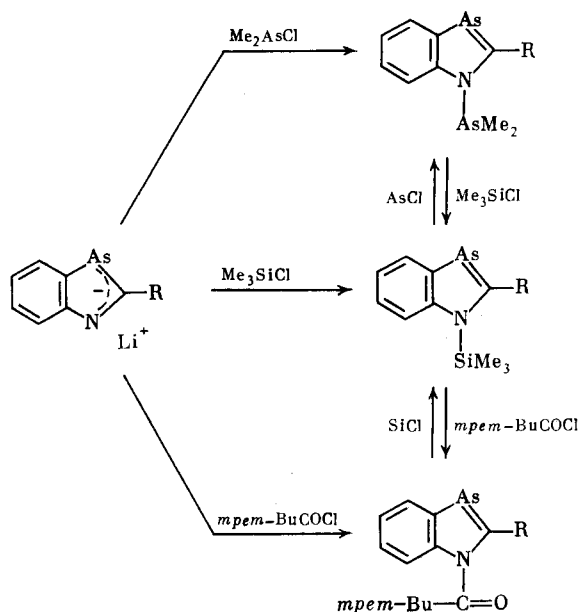


Если незамещенный 1,3-бензазаарсол с MeI не реагирует [86], то замещенные 1,3-бензазаарсолов алкилируются [47] по атому мышьяка

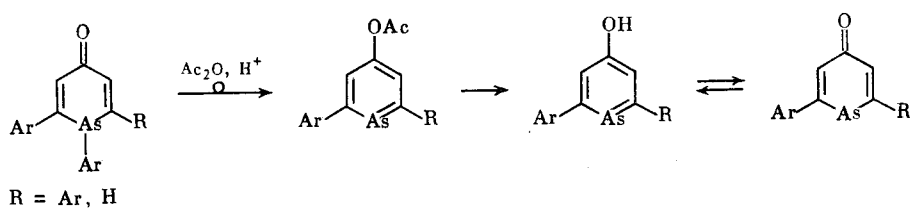


Интересную цепь замещений осуществили авторы работы [47]

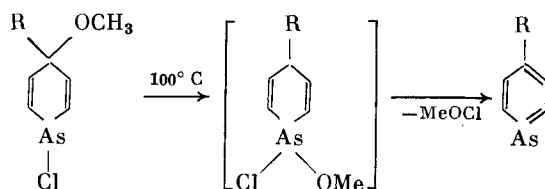


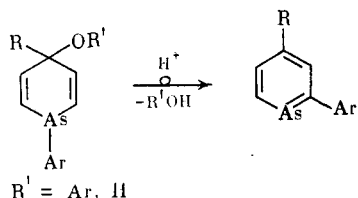


Свойства ароматических систем проявляют и представители другого класса  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ -соединений — арсинины. Так, 1-арил- и 1,2-диариларсациклодиеноны [87, 88] в ацетангидриде в присутствии каталитического количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  подвергаются арсациклогексадиенон-арсафенольной перегруппировке, соответствующей перегруппировке в ароматическом ряду, и образуются 2-арил-6R-4-гидроксиарсинины. При щелочном омылении последних образуются 2,6-диариларсациклодиен-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 таутомерии в циклодиенон не происходит.

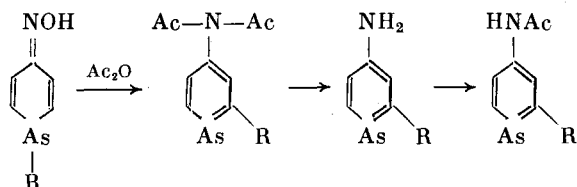


О переходе производных  $\lambda^3\sigma^3\text{As}$  в соединения  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ , как в системы более сопряженные, [2, 88, 90, 91] известно на ряде примеров

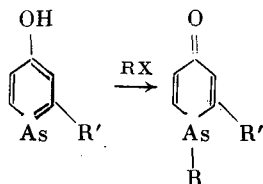




Интересный ряд превращений удалось осуществить Мэрклом и Рампалем [92] в ряду оксимов — аминоарсининов

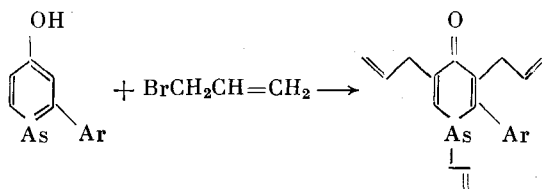


4-Гидроксиарсинины [87] алкилируются преимущественно по гидроксильной группе с последующей миграцией алкильного заместителя к атому мышьяка



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

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



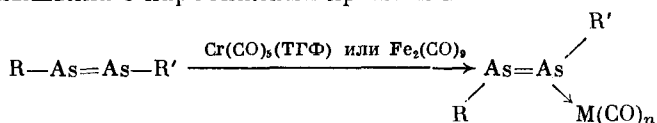
Из рассмотренных химических свойств арсининов (гл. IV и V) можно заметить их двойственную реакционную способность. С одной стороны, они вступают в реакции диенового синтеза как диены, с другой — в реакции, свойственные ароматическим соединениям. Правда, и те и другие типы реакций характеризуют арсинины 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.

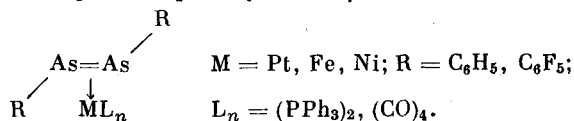
Диарсены [93, 94] способны образовывать  $\eta^1$ -комплексы по одному

из атомов мышьяка с карбонилами хрома и железа

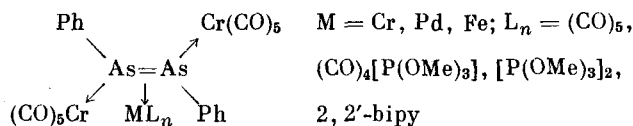


$R = 2, 4, 6\text{-}(трет\text{-}Bu)_3C_6H_2$ ,  $R' = (Me_3Si)_2CH$

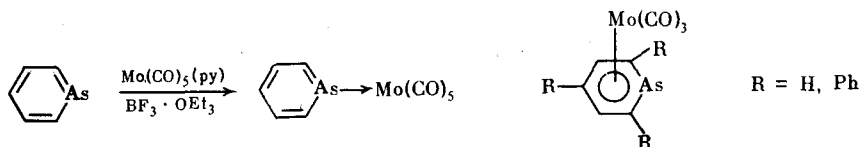
Авторами работ [94—97] получены  $\eta^2$ -комплексы диарсенов



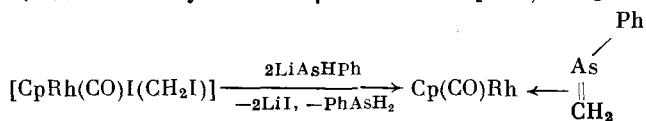
Дифенилдиарсен может вступать в реакцию комплексообразования и по кратной связи, и по атомам мышьяка [98—100], образуя следующие соединения:



В случае  $\lambda^3$ -арсенинов известны  $\eta^4$ - [101] и  $\eta^6$ -комплексы [101, 102]

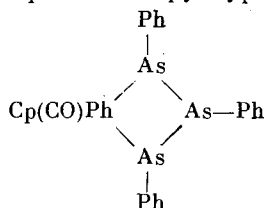


Замечено, что комплексообразование способствует стабилизации соединений  $\lambda^3\sigma^2$ As-атома. Так, в свободном виде фениларсен  $Ph-As=CH_2$  не существует, однако получен его  $\eta^2$ -комплекс [103, 104]

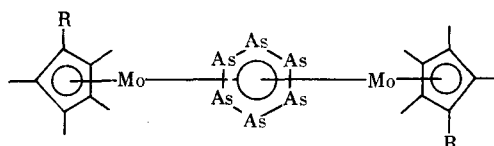


$Cp \equiv \eta^5-C_5Me_5$

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

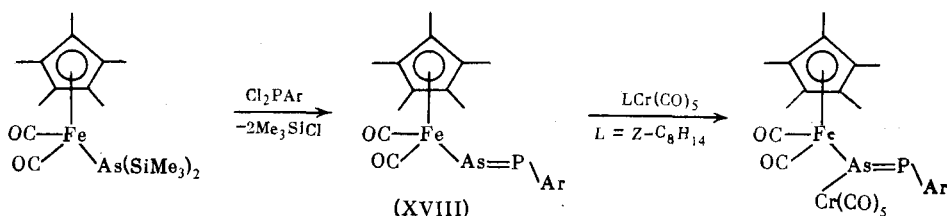


Гексаарсабензол известен [30] в настоящее время только в виде  $\eta^6$ -комплексов

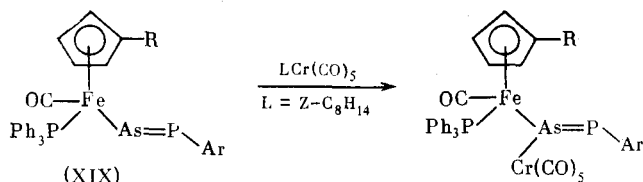


Образование фосфаарсена (XVIII) зафиксировано спектрально в реакционной смеси, а его комплекс выделен [105, 106]. Строение послед-

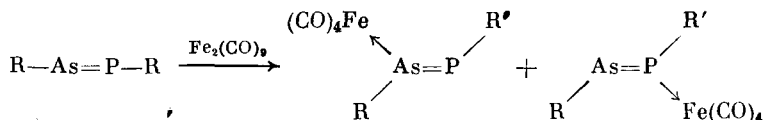
него доказано методом рентгеноструктурного анализа.



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

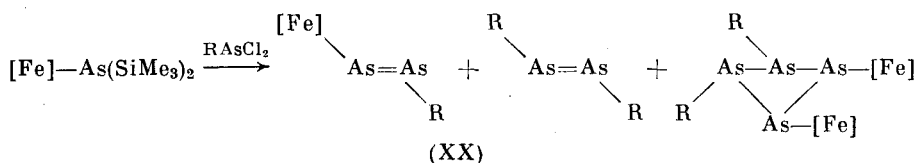


Фосфаарсены способны образовывать комплексы не только по атому  $\lambda^3\sigma^2\text{As}$ , но и по атому  $\lambda^3\sigma^2\text{P}$ . В работах [108, 109] авторы получили смесь таких комплексов. Разделить последние не удалось, они идентифицированы спектрально с помощью ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$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



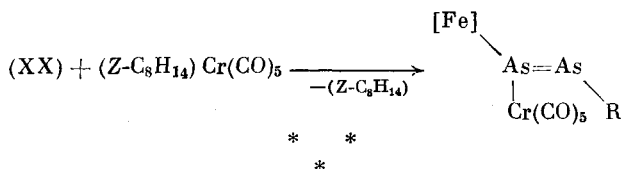
$\text{R} = 2,4,6\text{-}(m\text{pet-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $\text{R}' = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$

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



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

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

1. Dimroth K. // Top. Curr. Chem. 1973. V. 38. P. 1.
2. Märkl G. // Phosph. and Sulfur. 1977. V. 3. P. 77.
3. Шецов-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., Dianova 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., Güterkunst 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. Commun. 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 Б. 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., Madaulle 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. Commun. 1989. P. 880.
32. Vermeer 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., Mathey 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., Бадрутдинов 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. Commun. 1981. P. 1131.
52. Yeung Lam Ko Y. Y. C., Tonnard F., Carrie 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., Khoch 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.* Bonn, 1987. B. 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. 105. 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