

Я. Ф. КОМИССАРОВ, А. С. СОРОКОУМОВ и А. Я. МАЛЕЕВА

НОВЫЙ ТИП ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РЯДУ ЭФИРОВ
АЛКИЛМЫШЬЯКОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 2 IX 1946)

Как известно, некоторые эфиры минеральных кислот с переменной валентностью центрального атома способны к перегруппировке с образованием прямой элементарно-углеродной связи. Так например, триалкилфосфиты $P(OR)_3$ в присутствии галоидных алкилов в качестве катализаторов, в результате арбузовской изомеризации, имеющей

Таблица 1
Изомеризация эфиров алкилмышьяковой кислоты в симметричные эфиры мышьяковистой кислоты

Свойства	Изомеризация $CH_3AsO(OCH_3)_2 \rightarrow As(OCH_3)_3$			Изомеризация $C_2H_5AsO(OC_2H_5)_2 \rightarrow As(OC_2H_5)_3$		
	метиловый эфир мышьякосо- вой кислоты $CH_3AsO(OCH_3)_2$	выделенный про- дукт превраще- ния	триметиларсени- т $As(OCH_3)_3$ (лите- ратурные и вы- численные дан- ные)	этиловый эфир мышьякосо- вой кислоты $C_2H_5AsO(OC_2H_5)_2$	выделенный про- дукт превраще- ния	триэтиларсени- т $As(OC_2H_5)_3$ (ли- тературные и вычисленные данные)
Температура кипения	$93^\circ/10$ мм	$128-129,5^\circ$	$128-129^\circ$	120° при 19 мм	$163-164^\circ$	165°
Удельный вес	$d_4^{20} 1,562$	$d_4^{10} 1,443$	$d_4^{10} 1,428$	$d_4^{20} 1,297$	$d_4^{13} 1,209$	$d_4^{13} 1,211$
Показатель преломле- ния	$n_D^{20} 1,469$	$n_D^{13} 1,450$	$n_D^{13} 1,446$	$n_D^{20} 1,451$	$n_D^{15} 1,443$	$n_D^{13} 1,437$
Содержание As^{III} в %	0	45,3	44,6	0	35,7	35,7
Содержание алко- кисильной группы в %	—	—	55,3	42,8	62,2	64,3
Содержание С	21,4%	21,2%	21,4%	—	—	—
Содержание Н	5,6%	5,4%	5,5%	—	—	—

широкие границы приложимости, превращаются в эфиры алкилфосфиновой кислоты $(^1) RPO(OR)_2$.

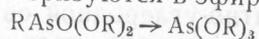
Аналогичным образом при нагревании диметилсульфита $OS(OCH_3)_2$ в присутствии иодистого метила, образуется, хотя и с плохим выходом, метиловый эфир метансульфоновой кислоты $(^2) CH_3SO_2OCH_3$.

Попытки осуществления изомеризации типа арбузовской в случае эфиров мышьяковистой кислоты и их производных закончились безуспешно (3), что в свете данных нашей работы не является удивитель-

Изомеризация несимметричных эфиров алкилмышья

Исходный продукт и его характеристика				П р о
Формула вещества	Температура кипения	d_4^{20}	n_D^{20}	Формула вещества
$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	122 — 124°/19 мм	1,354	1,458	$\text{CH}_3\text{OAs}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsO}(\text{OCH}_3)_2$	107 — 109°/15 мм	1,432	1,457	$\text{C}_2\text{O}_5\text{OAs}(\text{OCH}_3)_2$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsO}(\text{OC}_3\text{H}_7 - n)_2$	144 — 146°/23 мм	—	—	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OAs}(\text{OC}_3\text{H}_7 - n)_2$

ным. Нам удалось установить, что эфиры алкилмышьяковой кислоты при нагревании легко изомеризуются в эфиры мышьяковистой кислоты:



Таким образом, в случае мышьяксодержащих соединений легко происходят процессы, по своему направлению обратные течению реакции в случае аналогичных фосфорных соединений. Подобного рода изомеризация эфиров со связью углерод — элемент в высшей валентности с образованием эфиров минеральной кислоты и понижением валентности центрального атома до сих пор не наблюдалась и описывается нами впервые*.

Как нами было показано (6), низшие члены ряда эфиров алкилмышьяковой кислоты $\text{RAsO}(\text{OR})_2$ перегоняются в вакууме без малейшего разложения. Если же перегнать продукт при обыкновенном давлении, то оказывается, что он кипит намного ниже, чем этого следовало бы ждать; в дистиллате после перегонки содержится большой процент трехвалентного мышьяка (As^{III}), титруемого иодом. Так например, метиловый эфир метилмышьяковой кислоты кипит при 115—116°/15 мм и, естественно, не титруется иодом; при перегонке под атмосферным давлением основная масса продукта перегналась при 110—118° и содержала после этого около 20% As^{III} .

Более подробное изучение вопроса показало, что температура кипения эфиров алкилмышьяковых кислот при обычном давлении не является устойчивой, характерной величиной, а зависит от ритма перегонки, от наличия дефлегматора и его эффективности и т. п.

Попытки довести процесс до конца нагреванием эфиров алкилмышьяковой кислоты с обратным холодильником на масляной бане не приводят к успеху, так как ввиду одновременного образования низкокипящих примесей температура жидкости постепенно снижается настолько, что процесс превращения исходного эфира в производные As^{III} резко замедляется.

* Некоторое отношение к наблюдаемому нами типу изомеризации имеет своеобразная перегруппировка фенол-метил-аллил-амин-оксида в щелочной среде в *n*-фенил-*l*-метил-*o*-аллилгидроксиламин, установленная Мейзенгеймером (4). Однако эта перегруппировка в отличие от наблюдаемой нами отнюдь не имеет общего характера. Ни триалкиламинооксиды, ни аридиалкиламинооксиды к такой изомеризации не способны. Обусловленность процесса наличием в молекуле аллильной (или бензильной) группировки не оставляет сомнений в том, что эта изомеризация имеет прямое отношение к другим случаям специфической легкой миграции аллильной группы. Поэтому Клейншмидт и Коп (5) в недавно опубликованной работе правильно относят этот тип изомеризации к аллильным перегруппировкам в диадных системах.

Опишем подробнее опыт с перегонкой метилового эфира метилмышьяковой кислоты, типичный для всех низших членов ряда. В колбу Кляйзена с дефлегматором было помещено 50 г исходного эфира.

Таблица 2
ковых кислот и эфиры мышьяковистой кислоты $(RO)_2AsOR$

дукт изомеризации и его характеристика						
Температура кипения	d_4^{20}	n_D^{20}	MR	Содержание As^{III} в %	Содержание C в %	Содержание H в %
63-64°/20 мм	1,240	1,434	Выч. 40,7 Найд. 41,2	Выч. 33,3 Найд. 33,4	—	—
136-137°	1,287	1,452	Выч. 36,0 Найд. 36,1	Выч. 41,2 Найд. 41,3	Выч. 26,4 Найд. 26,9	Выч. 6,0 Найд. 6,7
185-190°	1,114	—	—	Выч. 31,5 Найд. 31,2	—	—

В колбу было вставлено два термометра, из которых один указывал на температуру жидкости, другой — паров. Перегонка велась примерно в течение 45 минут. Во время перегонки температура в жидкости держалась в пределах 198—204°, температура в парах — в интервале 110—118°. Всего было собрано 37 г дистиллата, остаток в колбе осмолился.

Повторная фракционная перегонка велась из колбы, соединенной с дефлегматором Вигре с длиной рабочего слоя в 20 см. При этом были получены 3 фракции:

1) Т. кип. 64—64,5°. Вес 6 г. Исследование продукта после повторной перегонки показало, что он представляет собой метиловый спирт, что было подтверждено его температурой кипения, удельным весом и характерными реакциями.

2) Т. кип. 112—121°. Вес 2 г.

3) Т. кип. 121—127° (преимущественно 125—128°). Вес 26 г.

Определение содержания As^{III} , удельного веса и показателя преломления третьей фракции, наряду с ее температурой кипения, показали, что фракция содержит не вполне чистый триметиларсенит.

При последующей повторной перегонке третьей фракции, с дефлегматором, была выделена небольшая фракция с температурой кипения 122—125°, которая содержала на 1,5% As^{III} больше, чем это требуется для триметиларсенита, а затем гнался основной продукт, который кипел при 128—129° и оказался достаточно чистым триметиларсенитом, результаты анализов и константы которого приведены в табл. 1.

Смешанные эфиры мышьяковистой кислоты до сих пор не описаны, и, следовательно, их свойства неизвестны. Низшие же члены ряда симметричных эфиров мышьяковистой кислоты $(RO)_3As$ относятся к веществам, свойства которых надежно установлены. Поэтому изомеризацию эфиров алкилмышьяковой кислоты в эфиры мышьяковистой кислоты удобнее всего проследить, исходя из соединений с одинаковыми радикалами у мышьяка и кислорода. Из веществ подобного рода нами пока изучена перегруппировка метилового эфира метилмышьяковой и этилового эфира этилмышьяковой кислот соответственно в триметил- и триэтил-арсенит. Полученный экспериментальный материал помещен в табл. 1, в которой сопоставлены свойства исходных эфиров алкилмышьяковых кислот, выделенных продуктов превращения и соответственных триалкиларсенитов по литературным данным.

На основании данных табл. 1 можно сделать следующие выводы.

1. В результате термического воздействия на эфиры алкилмышьяков-ных кислот без добавки катализаторов происходит перегруппировка с миграцией алкильного радикала от мышьяка к кислороду, с образованием эфиров мышьяковистой кислоты. При этом исчезают прямая связь $C-As$ и двойная связь $As=O$, появляется трехвалентный мышьяк, который может быть оттитрован иодометрически.

2. Изомеризация сопровождается резким снижением температуры кипения и заметным уменьшением плотности и показателя преломления исходного продукта.

3. Процесс перегруппировки эфиров алкилмышьяковой кислоты в эфиры мышьяковистой кислоты как по существу, так и по внешним признакам диаметрально противоположен арбузовской изомеризации эфиров фосфористой кислоты в эфиры алкилфосфиновой кислоты. В последнем случае, как известно, в результате перегруппировки создается $C-P$ связь, появляется двойная связь $P=O$, повышается валентность центрального атома, продукт изомеризации обладает значительно более высокой температурой кипения и заметно большим удельным весом, чем исходное вещество.

Вопрос о характере побочных процессов, протекающих наряду с основной реакцией изомеризации эфиров алкилмышьяковой кислоты, будет изучен более подробно и освещен в отдельной работе.

Перегруппировка эфиров алкилмышьяковой кислоты с различными радикалами, связанными с мышьяком и кислородом, приводит к не-описанным в литературе несимметричным эфирам мышьяковистой кислоты $(RO)_2AsOR'$. Опыты проводились примерно в тех же условиях, как и при изомеризации эфиров алкилмышьяковой кислоты с одноименными радикалами у мышьяка и кислорода. Результаты проведенных опытов сведены в табл. 2.

Мы рассчитываем посвятить специальную работу трактовке описанного типа изомерных превращений и осветить возможные причины противоположного направления процессов перегруппировки у аналогичных фосфорных и мышьяковых соединений. Этот вопрос представляется целесообразным рассмотреть под углом зрения проявления тенденции к повышению или понижению валентности центрального атома в реакциях определенного типа. В частности помимо дальнейшего всестороннего изучения процесса изомеризации эфиров алкил- и арилмышьяковых кислот в зависимости от строения органических радикалов и условий процесса намечено изучить возможность осуществления аналогичного рода перегруппировки у селеноорганических соединений, а именно изомеризации эфиров алкилселеновой кислоты $RSeO_2OR$ в эфиры селенистой кислоты $(RO)_2SeO$.

Поступило
2 IX 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, 1905 г.; О явлениях катализа в области некоторых соединений фосфора, Казань, 1914 г.
² А. Е. Арбузов, ЖРФХО, 41, 444 (1901). ³ З. Г. Камай и В. М. Зороастрова, ЖОХ, 10, 921 (1940). ⁴ J. Meisenheimer, Ber., 52, 1667 (1919), J. Meisenheimer, H. Greeske u. A. Willmersdorf, Ber., 55, 513 (1932). ⁵ R. Klein-schmidt u. A. Core, Am. Soc., 66, 1929 (1944). ⁶ Я. Ф. Комиссаров, А. Я. Малеева и А. С. Сорокоумов, ДАН, 55, № 8 (1947).