

ХИМИЯ

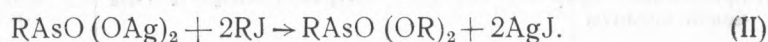
Я. Ф. КОМИССАРОВ, А. Я. МАЛЕЕВА и А. С. СОРОКОУМОВ

ЭФИРЫ АЛКИЛМЫШЬЯКОВЫХ КИСЛОТ

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

Из эфиров арилмышьяковых кислот в литературе описаны только метиловый и этиловый эфиры фенилмышьяковой кислоты, которые были получены Михаэлисом (1) взаимодействием серебряной соли фенилмышьяковой кислоты с соответственными иодистыми алкилами. Эфиры же алкилмышьяковых кислот общего типа $RAsO(OR)_2$ до сих пор остались неизученными.

Эфиры алкилмышьяковых кислот были нами получены по двум вариантам, соответственно схемам I и II.



При осуществлении схемы I встретилась необходимость в предварительном получении не описанных эфиров алкилмышьяковистых кислот.

Ввиду того что алкилдихлорарсины, подобно треххлористому мышьяку (2), не реагируют со спиртами, эфиры алкилмышьяковистых

Таблица I
Эфиры алкилмышьяковистых кислот

Вещество	Формула	Т. кип.	Удельный вес d_4^{20}	Содержание As		Выход в %
				вычислено, %	найденно, %	
Метиловый эфир метилмышьяковистой кислоты	$CH_3As(OCH_3)_2$	108—110	1,322	49,3	48,5	15
Метиловый эфир этилмышьяковистой кислоты	$C_2H_5As(OCH_3)_2$	132—133	1,286	45,2	45,3	37
Этиловый эфир метилмышьяковистой кислоты	$CH_3As(OC_2H_5)_2$	136—137	1,204	41,7	41,7	28
Этиловый эфир этилмышьяковистой кислоты	$C_2H_5As(OC_2H_5)_2$	159—160	1,198	33,6	33,1	40
<i>n</i> -пропиловый эфир этилмышьяковистой кислоты	$C_2H_5As(OCH_2CH_2CH_3)_2$	93° при 25 мм	1,106	33,8	33,9	56

кислот были получены взаимодействием исходных алкилдихлорарсинов с растворами алкоголятов в спиртах.

Эфиры алкилмышьяковистых кислот представляют собой жидкости, легко гидролизующиеся водой и влагой воздуха. Низшие члены ряда гонятся без разложения при атмосферном давлении.

Полученные указанным образом эфиры метил- и этилмышьяковистой кислот и результаты их анализа приведены в табл. 1.

Эфиры алкилмышь

Вещество	Формула вещества	Способ получения
Метилловый эфир метилмышьяковой кислоты	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OCH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OAg})_2 + 2\text{CH}_3\text{J}$
Метилловый эфир этилмышьяковой кислоты	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsO}(\text{OCH}_3)_2$	Из $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$ без выделения $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}(\text{OCH}_3)_2$
Этиловый эфир метилмышьяковой кислоты *	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_3\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{SeO}_2$
Этиловый эфир этилмышьяковой кислоты	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{SeO}_2$
<i>n</i> -пропиловый эфир метилмышьяковой кислоты	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OAg})_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$

* Этиловый эфир метилмышьяковой кислоты был, кроме того, получен с выходом, а также взаимодействием серебряной соли метилмышьяковой кислоты с иодистым

** При вычислении значения атомной рефракции As для кислорода, связанного

Следующая стадия заключалась в окислении эфиров алкилмышьяковистых кислот в соответственные эфиры алкилмышьяковых кислот. Ввиду гидролитической нестойкости как исходных, так и конечных продуктов окислительный процесс необходимо было, естественно, проводить в безводной среде. Это обстоятельство в значительной степени ограничивало круг возможных окислителей, из которых мы, по ряду соображений, остановились на селенистом ангидриде.

Получение эфиров алкилмышьяковистых кислот проводилось в присутствии большого избытка спирта, при отгонке которого увлекалась значительная часть образовавшегося эфира, что в особенности сказалось в случае низших членов ряда в сторону снижения выходов. Учитывая, что эфиры алкилмышьяковых кислот кипят немного выше, чем исходные эфиры с трехвалентным мышьяком, и что спирты окисляются селенистым ангидридом лишь при сравнительно высокой температуре, мы в некоторых опытах упростили способ получения эфиров алкилмышьяковых кислот. При этом мы действовали селенистым ангидридом непосредственно на фильтрат после отделения хлористого натрия, образовавшегося при взаимодействии алкилдихлорарсина со спиртовым раствором алкоголята. Этот прием себя оправдал и позволил заметно упростить и улучшить выходы эфиров алкилмышьяковых кислот.

Полученные таким образом вещества содержат следы селенорганических соединений. При длительном хранении в верхней части сосудов становится заметным небольшой налет элементарного красного селена.

Некоторые эфиры алкилмышьяковых кислот были, кроме того, получены взаимодействием серебряной соли метилмышьяковой кислоты (3) с иодистыми алкилами. Опыты проводились в бензольной или

Таблица 2

яковых кислот

Т. кип.	Удельн. вес d_{4}^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Атомная рефракция As в $RAsO(OR)_2$	Анализ						Выход в %
				Вычислено, %			Найдено, %			
				С	Н	алкоксильная группа	С	Н	алкоксильная группа	
97° при 10 мм	1,562	1,469	7,3**	21,4	5,4	—	21,2	5,7	—	55
107—109° при 15 мм	1,432	1,457	7,4	—	—	34,1	—	—	33,6	44 по исходному $C_2H_5AsCl_2$
122—124° при 19 мм	1,354	1,458	7,6	30,6	6,6	45,9	31,1	5,9	46,3	70—75
123—125° при 15 мм	1,297	1,451	7,1	34,3	7,1	42,4	34,5	7,0	42,8	70—75
138—140° при 18 мм	1,243	1,451	7,4	37,5	7,6	—	37,6	8,1	—	40

в 60%, исходя из метилдихлорарсина, без промежуточного выделения $CH_3As(OC_2H_5)_2$ этилом (выход около 55%).
двойной связью с мышьяком, принималось значение карбонильного кислорода.

толуольной среде нагреванием реакционной смеси на водяной бане в реакторе, соединенном с мешалкой и обратным холодильником. По окончании реакции осадок иодистого серебра отфильтровывался в вакууме. Вместо иодистых алкилов можно использовать бромистые алкилы, но скорость реакции при этом несколько замедляется.

Эфиры, полученные по этому способу с применением серебряных солей алкилмышьяковых кислот, являются более чистыми, чем продукты окисления эфиров алкилмышьяковистой кислоты селенистым ангидридом.

Опытный материал, касающийся получения эфиров алкилмышьяковых кислот по различным вариантам, свойств полученных веществ и результатов их анализа, сведен в табл. 2.

На основании полученных данных об удельном весе и показателе преломления выделенных веществ были вычислены значения атомной рефракции мышьяка в эфирах алкилмышьяковых кислот. Как показано в таблице, эти значения колеблются в пределах 7,1—7,6 вместо 9,4 у изомерных эфиров мышьяковистой кислоты. Учитывая, что по имеющимся данным, атомная рефракция мышьяка даже в веществах одного и того же типа значительно колеблется (4) и что, с другой стороны, гидролитическая непрочность эфиров алкилмышьяковых кис-

лот затрудняет вполне точное определение их удельного веса и показателя преломления, можно признать, что полученные результаты подтверждают достаточную чистоту выделенных эфиров.

Заслуживает быть отмеченным, что и у фосфорных соединений ⁽⁵⁾ значение атомной рефракции в эфирах фосфористой кислоты $P(OR)_3$, равное примерно 7,4, значительно выше, чем у изомерных эфиров алкилфосфиновой кислоты $RPO(OR)_2$, у которых это значение равно 4,5.

Поступило
2 IX 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Michaelis, Lieb. Ann., **320**, 293 (1902). ² A. McKensie and J. K. Wood, J. Chem. Soc., **117**, 406 (1920). ³ H. Klinger u. A. Kreutz, Lieb. Ann., **249**, 152 (1889). ⁴ E. Cryszkiewicz-Trochimowski et S. F. Sikorski, Bull. Soc. Chim., **41**, 1570 (1927). ⁵ А. Е. Арбузов и А. А. Иванов, ЖРФХО, **47**, 2015 (1926).