

К. И. КУЗЬМИН и ГИЛЬМ КАМАЙ

## О ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТАХ НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ АРСИНОВ

(Представлено академиком А. Е. Арсузовым 18 IV 1950)

Дипольные моменты органических производных мышьяка мало изучены. В литературе указаны значения дипольных моментов всего лишь 12 соединений. Бергман и Шютц <sup>(1)</sup> дали дипольный момент трифениларсина  $\mu = 1,07$  D; из значения дипольного момента трифениларсина следует, как указывают авторы, что трифениларсин имеет пирамидальную структуру. Молер <sup>(2)</sup> опубликовал значения дипольных моментов следующих 7 соединений: дифениларсинхлорида, дифениларсинцианида, фенарсазинхлорида, этиларсиндихлорида,  $\beta$ -хлорвиниларсиндихлорида,  $\beta$ ,  $\beta'$ -дихлордивиниларсинхлорида и  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ -трихлордивиниларсина. В статье обсуждены дипольные моменты лишь трех последних соединений. Дипольные моменты остальных соединений не обсуждаются вследствие отсутствия сведений о моменте связи As—C. Ле Февр и Паркер <sup>(3)</sup> на основании определенного ими дипольного момента арсенобензола ( $\mu = 0$ ) считают, что арсенобензол имеет симметрично построенную молекулу, которая по аналогии с устойчивой формой азобензола является транс-формой. Жансен <sup>(4)</sup> определил дипольные моменты производных пятивалентного мышьяка:  $(C_6H_5)_3As = 0$ ;  $(C_6H_5)_3AsO \cdot H_2O$ ;  $(C_6H_5)_3As(OH)Cl$ . Величина момента окиси трифениларсина указывает на наличие семиполярной связи. По величине момента гидрата окиси трифениларсина можно предположить, что в этом соединении молекула воды связана водородной связью с атомом кислорода окиси.

На основании обзора литературных данных можно сделать следующие выводы: 1) все измеренные значения дипольных моментов говорят о пирамидальном расположении валентностей мышьяка; измеренные значения дипольных моментов в большинстве случаев невозможно обсудить, так как неизвестны характеристические моменты связей As—C<sub>ар</sub> и As—C<sub>ал</sub>.

В связи с малой изученностью дипольных моментов органических соединений мышьяка работа в этой области не лишена интереса. Без сомнения, изучение дипольных моментов соединений общего вида  $R_1R_1R_1 \equiv As$ ;  $R_2R_2R_2 \equiv As$ ,  $R_3R_3R_3 \equiv As$  и, наконец, асимметрических производных мышьяка  $R_1R_2R_3 \equiv As$  поможет разъяснению некоторых вопросов стереохимии мышьяка.

Нами было произведено определение дипольных моментов 5 третичных арсинов (см. табл. 1). Последнее соединение — этил-*n*-бутил-*n*-толиларсин — еще не описано в литературе.

Из полученных данных можно заметить, что дипольные моменты третичных арсинов жирного ряда убывают с переходом от триэтиларсина к три-*n*-бутиларсину. Дипольный момент три-*n*-толиларсина значительно больше дипольного момента трифениларсина. Момент связи As—C<sub>ар</sub>, вычисленный из дипольного момента трифениларсина, принят

Таблица 1

Содержание	$P_{\infty}$	$\mu \cdot 10^{18}$	Т. кип. °C/мм	$d_0^{20}$	$n_D^{20}$	$MR_D$	
						выч. *	найд.
Триэтиларсин . . . . .	65,4	1,04	31—32/13	1,0670	1,4715	42,5	42,5
Три- <i>n</i> -пропиларсин . . . . .	77,0	1,00	82—83/17	1,0228	1,4707	55,8	55,8
Три- <i>n</i> -бутиларсин . . . . .	87,5	0,92	119—120/12	0,9834	1,4697	69,8	69,9
Три- <i>n</i> -толиларсин . . . . .	167	1,74	Т. пл. 146	—	—	102,8	—
Этил- <i>n</i> -бутил- <i>n</i> -толиларсин . .	108,8	1,29	152—154/17	1,0991	1,5390	73,0	73,5

\* Молекулярная рефракция вычислялась по данным (6).

угол между валентностями C—As—C в 96°, как это определено для триметиларсина методом дифракции электронов (5), составляет 0,69 D.

Интересно отметить, что векторная сумма моментов связей для три-*n*-толиларсина, при условии направления момента связи C<sub>ар</sub>—As в сторону от бензольного кольца к мышьяку, составляет 1,68 D, т. е. отличается от наблюдаемого всего лишь на 0,06 D (момент группы CH<sub>3</sub> принят 0,4 D). Векторная сумма моментов связей для этил-*n*-бутил-*n*-толиларсина составляет 1,23 D, что также лежит весьма близко к значению, найденному экспериментально.

Триэтиларсин, три-*n*-пропиларсин и три-*n*-бутиларсин синтезированы взаимодействием соответствующего магнийброморганического соединения с треххлористым мышьяком в среде абсолютного эфира и очищены трехкратной разгонкой. Три-*n*-толиларсин был получен взаимодействием треххлористого мышьяка с *n*-бромтолуолом под действием металлического натрия в абсолютном эфире (реакция Михаэлиса) и дважды перекристаллизован из абсолютного спирта. Этил-*n*-бутил-*n*-толиларсин был получен взаимодействием *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr с этил-*n*-толилиодарсином в среде абсолютного эфира.

Определение дипольных моментов производилось измерением диэлектрической постоянной разбавленных растворов третичных арсинов в бензоле. Диэлектрические постоянные растворов измерялись аппаратом Киппа при температуре 20°. Молекулярную поляризацию для бесконечного разбавления получили экстраполяцией графически. Электронная поляризация считалась равной молекулярной рефракции вещества. Атомная поляризация не учитывалась. Дипольный момент подсчитывался по формуле

$$\mu = 0,0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_{\infty} - MR_D) T}.$$

Авторы считают своим долгом выразить глубокую благодарность Т. Г. Шавиша за определение диэлектрических постоянных растворов третичных арсинов в бензоле.

Казанский химико-технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
13 IV 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Bergmann u. W. Schütz, Zs. Phys. Chem. (B), **19**, 401 (1932). <sup>2</sup> H. Mohler, Helv. Chim. Acta, **21**, 789 (1938); **21**, 784, (1939). <sup>3</sup> R. J. LeFevre and C. A. Parker, Journ. Chem. Soc., **1939**, 677. <sup>4</sup> K. A. Jensen, Zs. anorg. allgem. Chem., **250**, 268 (1943). <sup>5</sup> Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947, стр. 86. <sup>6</sup> W. J. Jones, W. J. C. Dyke, Dowies Journ. Chem. Soc., **1932**, 2284.