

ГИЛЬМ КАМАЙ и З. Л. ХИСАМОВА

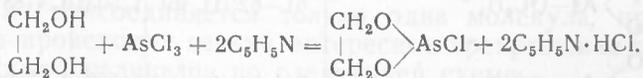
**О ПОЛУЧЕНИИ И СВОЙСТВАХ НЕКОТОРЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ
ЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТЫ**

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 28 XI 1950)

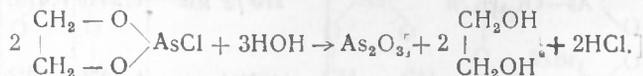
Впервые в 1946 г. А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова⁽¹⁾ описали циклические алкильные эфиры этиленгликольфосфористой кислоты. Синтез этих эфиров был ими осуществлен двумя различными способами: 1) действием хлорангидрида этиленгликольфосфористой кислоты на безводный спирт в среде абсолютного эфира и в присутствии диметиланилина, 2) действием хлорангидрида Меньшуткина на этиленгликоль при аналогичных условиях.

В наших исследованиях мы остановились прежде всего на изучении реакции взаимодействия треххлористого мышьяка с безводным этиленгликолем в среде этилового эфира и в присутствии пиридина. Эта реакция до сих пор никем не изучена.

При действии равномолекулярного количества треххлористого мышьяка на этиленгликоль в среде безводного эфира и в присутствии свежеперегнанного пиридина нами был синтезирован впервые циклический хлорангидрид этиленмышьяковистой кислоты с т. кип. 71—72° при 11 мм с т. пл. 44—45°. Эта реакция взаимодействия может быть выражена следующим уравнением:

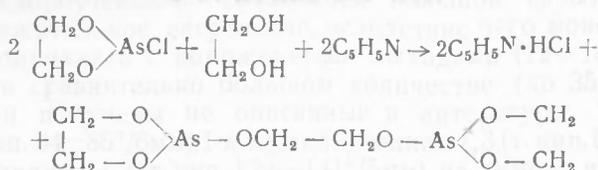


Выделенный нами циклический хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты интересен еще в том отношении, что он является первым представителем вообще для хлорангидридов мышьяковистой кислоты. Он представляет собой белые блестящие кристаллы в виде игл, хорошо растворяется в эфире, бензоле, диоксане, дихлорэтаноле и других растворителях. Этот хлорангидрид нацело разлагается водой с выделением тепла и образованием белого мышьяка по схеме:



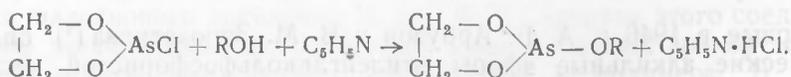
Из высококипящей фракции вышеописанной реакции нами было получено еще одно вещество с т. кип. 166—167° при 4 мм. На основании анализов на мышьяк, углерод и водород можно заключить, что это вещество является полным этиленгликолемым эфиром этиленгликольмышьяковистой кислоты. Этот эфир — бесцветная густая жидкость; $d_4^{20} = 1,9084$; $d_4^{20} = 1,8801$; $n_D^{20} = 1,5442$. Образование этого

вещества как продукта вторичного процесса в общем виде можно представить следующей схемой:



Нужно отметить, что поставленный нами опыт по изучению реакции действия хлорангидрида этиленгликольмышьяковистой кислоты на этиленгликоль в присутствии пиридина приводит к идентичным результатам.

Далее, взаимодействием циклического хлорангидрида этиленгликольмышьяковистой кислоты с безводными спиртами в присутствии пиридина в среде эфира нами были синтезированы различные смешанные циклические эфиры этиленгликольмышьяковистой кислоты. Вероятную схему образования этих эфиров можно представить так:



Таким образом нами были получены метиловый, этиловый, *n*-пропиловый, *n*-бутиловый, *n*-гексиловый, *n*-октиловый, циклогексиловый эфиры этиленгликольмышьяковистой кислоты. Некоторые данные о них сведены в табл. 1.

Таблица 1

Формула синтезированного эфира	Т. кип.	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ на мышьяк	
				выч.	найд.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \text{As} - \text{OCH}_3$	50—51°/11 мм	1,6123	1,4870	45,09	44,42
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \text{As} - \text{OC}_2\text{H}_5$	61—62°/11 мм	1,5031	1,4788	41,61	41,79
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \text{As} - \text{OC}_3\text{H}_7$	74—75°/12 мм	1,4188	1,4762	38,65	39,00
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \text{As} - \text{OC}_4\text{H}_9$	93°/16 мм	1,4143	1,4782	36,03	36,31
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \text{As} - \text{OC}_6\text{H}_{11}$	120—121°/10 мм	1,3033	1,4742	31,72	31,67
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \text{As} - \text{OC}_8\text{H}_{17}$	110°/2 мм	1,2449	1,4737	28,34	28,41
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} \end{array} \text{As} - \text{OC}_6\text{H}_{11}$	118°/11 мм	1,4270	1,5070	32,00	31,84

Изолированные нами циклические эфиры этиленгликольмышьяковистой кислоты представляют собой бесцветные легкоподвижные жидкости, обладающие специфическим запахом. С водой нацело раз-

лагаются с выделением тепла и образованием мышьяковистого ангидрида. С органическими растворителями они смешиваются. По многим другим химическим свойствам они обнаруживают сходство с алкильными эфирами мышьяковистой кислоты.

По температуре кипения эти циклические эфиры близко стоят к аналогичным соединением фосфора. Некоторые цифры приведены в табл. 2.

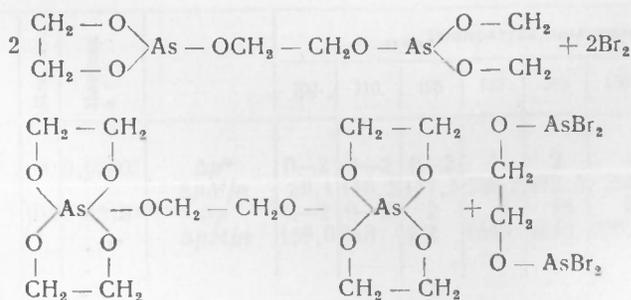
Таблица 2

Ф о р м у л а	Т. кип.	d_4^{20}	n_D^{20}
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{OCH}_3$	55—56°/23 мм	1,2159	1,4460
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{As}-\text{OCH}_3$	50—51°/11 мм	1,5808	1,4870
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5$	51—51,5°/15 мм	1,1317	1,4396
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{As}-\text{OC}_2\text{H}_5$	61—62°/11 мм	1,4784	1,4788

При нагревании как с иодистым метилом, так и с серой эти циклические эфиры этиленгликольмышьяковистой кислоты не образуют продуктов присоединения. Весьма энергично они реагируют с галоидами.

Так например, при реакции взаимодействия с одной молекулой брома этиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты образует продукт присоединения с т. кип. 72—73° при 14 мм; $d_4^{20} = 2,2152$.

Крайне оригинально протекает реакция бромирования полного этиленгликолевого эфира этиленгликольмышьяковистой кислоты. Вместо ожидаемого присоединения двух молекул брома при данной реакции точно присоединяется только одна молекула, причем при этой реакции происходит весьма интересное превращение со сложной перегруппировкой радикалов по следующей схеме:



Выделенное нами соединение с пятивалентным атомом мышьяка представляет собой блестящие кристаллы с т. пл. 131°. Хорошо растворяется в спирте, бензоле, толуоле, диоксане, плохо — в эфире. В воде также хорошо растворяется и на холоду не гидролизует.

Изучение гомологов как циклического хлорангидрида, так и эфира

этиленгликольмышьяковистой кислоты будет предметом наших дальнейших исследований.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала
Академии наук СССР

Поступило
23 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, **2**, 226 (1946); **2**, 208 (1948). ² W. H. C. Rueggeberg, A. Ginsburg and W. A. Cook, Journ. Am. Chem. Soc., **68**, 1800 (1946).