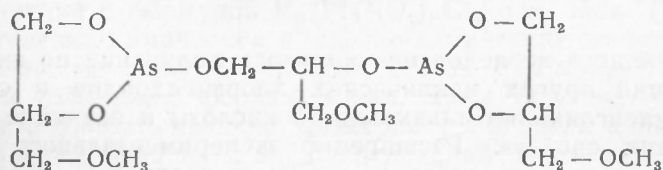


Таблица 1

№№ пп.	Формула	Т. кип. в °	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	% As		% Cl	
						найд.	выч.	найд.	выч.
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{O} \quad \text{AsCl} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	103—104/11 мм	1,9446	1,9131	1,5664	33,98	34,21	32,10	32,37
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{O} \quad \text{AsCl} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	102—103/11 мм	1,7043	1,6771	1,5330	34,45	34,94	16,31	16,54
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{O} \quad \text{AsCl} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	105—106/9 мм	1,6132	1,5847	1,5160	32,97	32,78	15,64	15,50
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{O} \quad \text{AsCl} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OC}_3\text{H}_7, \text{изо} \end{array}$	114—116/9 мм	1,5335	1,5056	1,5061	30,76	30,89	14,35	14,62
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{O} \quad \text{AsCl} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OC}_4\text{H}_9\text{H} \end{array}$	129—130/9 мм	1,4619	1,4273	1,5019	29,22	29,13	13,89	13,82
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{AsCl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array}$	66—67/10 мм	1,7938	1,7624	1,5418	40,29	40,57	19,04	19,22

При синтезе хлорангидрида α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты из высококипящей фракции нами получена бесцветная густая жидкость с т. кип. 199—201° при 3 мм.

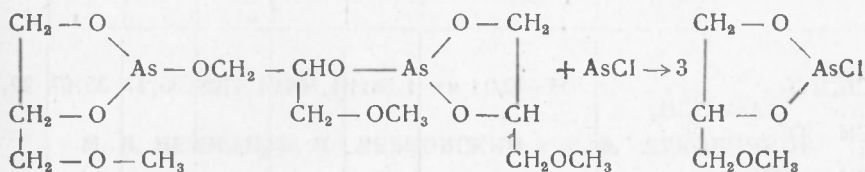
На основании анализов можно заключить, что эта жидкость является полным α -метоксипропиленгликолем эфиром α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты состава:



Эфир имеет следующие физические константы: $d_0^0 = 1,5762$, $d_0^{20} = 1,5545$, $n_D^{20} = 1,5095$. MR найдено 86,2, MR вычислено 86,63.

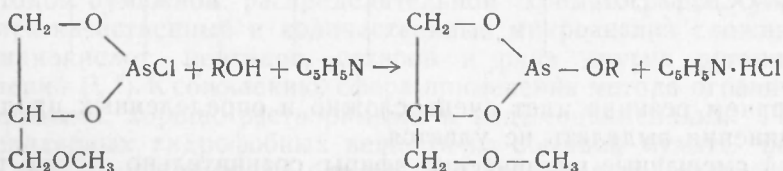
Итак, как нам удалось выяснить, реакция взаимодействия α -метоксипропиленгликоля с треххлористым мышьяком протекает вполне аналогично вышеуказанной схеме реакции в две стадии, т. е. с образованием хлорангидрида α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты и полного α -метоксипропиленгликолевого эфира α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты.

При нагревании α -метоксипропиленгликолевого эфира α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с треххлористым мышьяком в равномолекулярном количестве он почти нацело превращается в хлорангидрид α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты по уравнению:



Далее, в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и трубкой для подвода углекислоты, были изучены реакции взаимодействия хлорангидрида α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с соответствующим абсолютным спиртом в среде безводного эфира и в присутствии свежеперегнанного пиридина. Реакция протекала с выделением тепла. После окончания прибавления хлорангидрида смесь нагревали на водяной бане в продолжение одного часа и оставляли стоять при комнатной температуре на ночь. Затем эфирный раствор отделялся декантацией. После отгонки диэтилового эфира оставшаяся жидкость подвергалась вакуум-перегонке.

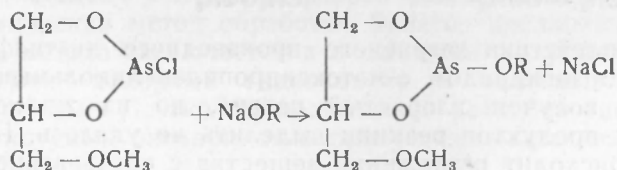
Таким путем нами были получены смешанные эфиры α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты по уравнению:



Некоторые данные об этих эфирах нами приведены в табл. 2.

Изолированные нами циклические смешанные эфиры α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты представляют собой бесцветные жидкости, которые легко смешиваются со многими органическими растворителями и по запаху слегка напоминают исходные спирты.

Вышеуказанные эфиры нами были выделены также и при действии соответствующих алкоголятов натрия с хлорангидридом α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты в среде абсолютного эфира по следующей схеме:



Однако наша попытка выделения этих смешанных циклических эфиров непосредственно через реакцию взаимодействия хлорангидрида α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с соответствующими спиртами без связывающих HCl веществ как при комнатной, так и при повышенной температуре не увенчалась успехом.

Синтезированные нами смешанные циклические эфиры α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты, подобно циклическим эфирам этиленгликольмышьяковистой кислоты, не реагируют с галоидальными и серой. Весьма энергично они вступают в реакцию с галои-

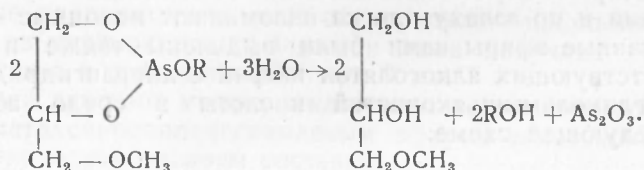
Таблица 2

№ п/п	Формула	Т. кип. в °	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	% As		Выход в %
						найд.	выч.	
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OCH}_3 \end{array} \text{As}-\text{OCH}_3$	91—92/11 мм	1,5311	1,5044	1,4798	35,47	35,67	20,8
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OCH}_3 \end{array} \text{As}-\text{OC}_2\text{H}_5$	97—98,5/11 мм	1,4378	1,4172	1,4788	33,23	33,43	35,8
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array} \text{As}-\text{OC}_3\text{H}_7\text{H}$	101—102/12 мм	—	1,3781	1,4762	31,56	31,46	43,65
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OCH}_3 \end{array} \text{AsOC}_4\text{H}_9\text{H}$	122—123/12 мм	1,3481	1,3248	1,4731	29,82	29,71	66,3

дами, причем реакция идет очень сложно и определенных продуктов присоединения выделить не удастся.

Водой смешанные циклические эфиры сравнительно легко разрушаются с выделением α -метоксипропиленгликоля, мышьяковистого ангидрида и соответствующего спирта.

Реакция омыления в общем виде может быть представлена следующим уравнением:



При взаимодействии натриевого производного диэтилфосфористой кислоты с хлорангидридом α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты был получен хлористый натрий, но из жидкой фракции определенных продуктов реакции выделить не удалось. При вакуум-перегонке происходит разложение вещества с образованием красного фосфора.

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

Поступило
29 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Гильм Камай и З. Л. Хисамова, ДАН, 76, 535 (1951).