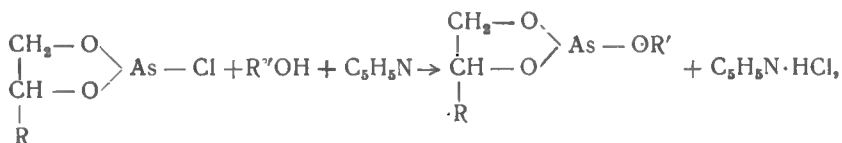


ГИЛЬМ КАМАЙ и Н. А. ЧАДАЕВА

О НЕКОТОРЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ
И α -АЛКОКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ ЭФИРАХ
АРИЛМЫШЬЯКОВИСТЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 18 VI 1952)

В предыдущих сообщениях (^{1,2}) нами впервые описаны способы получения и физико-химические свойства некоторых циклических хлорангидридов и смешанных эфиров этиленгликольмышьяковистой и α -алкоксипропиленгликольмышьяковистой кислот. Было показано, что смешанные циклические эфиры этиленгликольмышьяковистой и α -алкоксипропиленгликольмышьяковистой кислот получают с хорошими выходами при действии хлорангидридов этиленгликольмышьяковистой и, соответственно, α -алкоксипропиленгликольмышьяковистой кислот с различными спиртами в среде абсолютного эфира и в присутствии пиридина по следующей схеме:

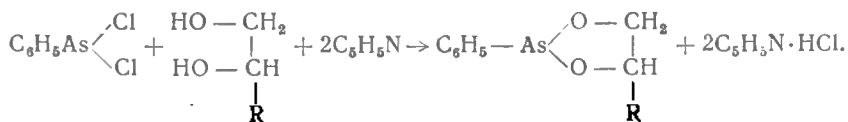


где R—H или группа —CH₂OR', а R'—CH₃—, C₂H₅—, C₃H₇— и C₄H₉—.

В настоящем сообщении описываются результаты по синтезу некоторых циклических гликолевых эфиров фенилмышьяковистой и *n*-толилмышьяковистой кислот.

В качестве исходных веществ нами были взяты этиленгликоль, α -метоксипропиленгликоль, α -этоксипропиленгликоль, α -бутоксипропиленгликоль, триметиленгликоль, диэтиленгликоль, пирокатехин, фенилдихлорарсин и *n*-толилдихлорарсин.

Опыты реакции взаимодействия фенилдихлорарсина с этиленгликолем нами производились в разных условиях: менялись температура реакции, среда и природа связывающих HCl оснований. В результате этих опытов было найдено, что наибольший выход циклического этиленгликолевого эфира фенилмышьяковистой кислоты, а также его аналогов получается при проведении реакции взаимодействия в среде абсолютного эфира и в присутствии пиридина по схеме:



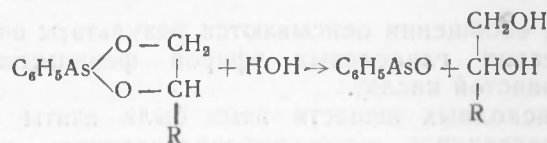
Некоторые экспериментальные данные о синтезированных по вышеуказанной схеме гликолевых эфирах фенилмышьяковистой кислоты нами сведены в табл. 1.

Таблица 1

Формула	Т. кип. в °/мм	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	MR		As, %		Выход в %
					найд.	выч.	найд.	выч.	
$C_6H_5As \begin{array}{l} \diagup O-CH_2 \\ \\ \diagdown O-CH_2 \end{array}$	122—123/10	—	1,5279	1,5961	47,22	47,34	35,05	35,33	56,6
$C_6H_5As \begin{array}{l} \diagup O-CH_2 \\ \\ \diagdown O-CH \\ \\ CH_2OCH_3 \end{array}$	151—152/12	1,4607	1,4373	1,5720	57,29	58,13	29,38	29,26	62,5
$C_6H_5As \begin{array}{l} \diagup O-CH_2 \\ \\ \diagdown O-CH \\ \\ CH_2OC_2H_5 \end{array}$	158—159/11	1,3807	1,3584	1,5540	63,55	62,75	27,59	27,73	65,3
$C_6H_5As \begin{array}{l} \diagup O-CH_2 \\ \\ \diagdown O-CH \\ \\ CH_2OC_4H_9 \end{array}$	175—176/10	1,3001	1,2795	1,5369	71,53	70,79	25,46	25,12	52,8
$C_6H_5As \begin{array}{l} \diagup O-CH_2 \\ \\ \diagdown O-CH_2 \\ \\ CH_2 \end{array}$	135—136/12	1,4805	1,4618	1,5980	52,76	52,06	32,9	33,13	62,1
$C_6H_5As \begin{array}{l} \diagup O-CH_2-CH_2 \\ \\ \diagdown O-CH_2-CH_2 \end{array} O$	170—172/12	1,4822	1,4591	1,5841	58,75	58,13	29,17	29,25	50,3

Изолированные циклические эфиры фенолмышьяковистой кислоты представляют собой густые, бесцветные, малоподвижные, без запаха жидкости, которые легко растворяются во многих органических растворителях.

Водой они сравнительно легко омыляются с образованием окиси феноларсина и соответствующего гликоля по уравнению:



Далее при взаимодействии *n*-толилдихлорарсина с соответствующими гликолями в среде абсолютного эфира и свежеперегнанного пиридина были синтезированы циклические гликолевые эфиры α -толилмышьяковистой кислоты. Некоторые данные об этих циклических эфирах нами приведены в табл. 2.

Выделенные нами циклические эфиры *n*-толилмышьяковистой кислоты, за исключением первого представителя, представляют собой бесцветные густые жидкости. Этиленгликолевый эфир *n*-толилмышьяковистой кислоты — кристаллы. Они хорошо растворяются во многих растворителях, с водой на холоду медленно и при нагревании быстрее гидролизуются с образованием окиси *n*-толиларсина и соответствующих гликолей.

Действием фенолдихлорарсина, а также *n*-толилдихлорарсина на пирокатехин в среде абсолютного эфира и в присутствии пиридина нами были получены с небольшими выводами соответствующие пирокатехиновые эфиры арилмышьяковистых кислот. Некоторые данные об эфирах сведены в табл. 3.

Таблица 2

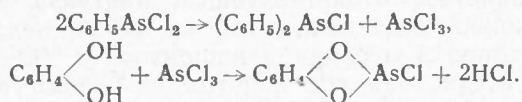
Формула	Т. кип. в °/мм	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	MR		As, %		Выход в %
					найд.	выч.	найд.	выч.	
$C_7H_7As \begin{array}{l} /O-CH_3 \\ \backslash O-CH_3 \end{array}$	138—140/10	—	—	—	—	—	32,74	33,13	45,6
$C_7H_7As \begin{array}{l} /O-CH_2 \\ \backslash O-CH \\ \\ CH_2OCH_3 \end{array}$	164—165/10	1,3941	1,3717	1,5621	63,80	62,75	27,42	27,73	48,3
$C_7H_7As \begin{array}{l} /O-CH_3 \\ \backslash O-CH \\ \\ CH_2OC_2H_5 \end{array}$	169—170/9	1,3439	1,3237	1,5505	68,44	67,57	26,14	26,36	51,8
$C_7H_7As \begin{array}{l} /O-CH_2 \\ \backslash O-CH \\ \\ CH_2-OC_2H_5 \end{array}$	190—191/10	1,2671	1,2483	1,5357	77,95	76,79	23,73	23,97	63,1

Таблица 3

Формула	Т. кип. в °/мм	Т. пл. в °	As, %		Выход в %
			найд.	выч.	
$C_6H_5As \begin{array}{l} /O \\ \backslash O \\ \quad C_6H_4 \end{array}$	178—179/9	85—86	28,5	28,79	20,1
$C_7H_7As \begin{array}{l} /O \\ \backslash O \\ \quad C_6H_4 \end{array}$	186—188/9	106—107	27,21	27,32	23,4

Пирокатехиновый эфир фенилмышьяковистой кислоты с т. кип. 197—198°/15 мм и т. пл. 83° впервые был синтезирован Михаэлисом⁽³⁾ при взаимодействии свинцового производного пирокатехина с фенилдихлорарсином.

Поставленные нами опыты по действию фенилдихлорарсина непосредственно на пирокатехин при нагревании как в колбе с обратным холодильником, так и в запаянной трубке не привели к синтезу пирокатехинового эфира фенилмышьяковистой кислоты. В последнем случае вместо ожидаемого эфира были выделены дифенилхлорарсин и хлорангидрид пирокатехинмышьяковистой кислоты. Образование этих веществ можно объяснить следующей схемой:



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

Поступило
14 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Гильм Камай, З. Л. Хисамова, ДАН, **76**, 535 (1951). ² Гильм Камай, Н. А. Чадаева, ДАН, **81**, 837 (1951). ³ A. Michaelis, Lieb. Ann., **320**, 290 (1902).