

В. И. Гаврилов, А. А. Караванов, Р. Р. Мусин, Ф. Р. Гариева,
Р. З. Мусин^а

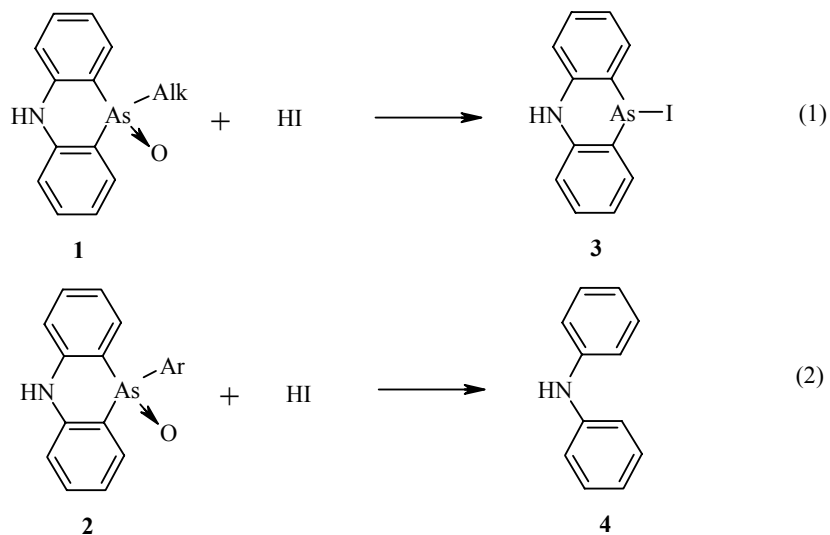
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
10-МЕТИЛ(ФЕНИЛ)-5,10-ДИГИДРОФЕНАРСАЗИН-10-ОКСИДОВ
С ИОДИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ**

Изучено взаимодействие 10-метил(фенил)-5,10-дигидрофенарсазин-10-оксидов с иодистоводородной кислотой, строение продуктов установлено методом масс-спектрометрии высокого разрешения. Показано, что при замене метильной группы на фенильную в 5,10-дигидрофенарсазин-10-оксидах происходит расщепление эндоциклических связей мышьяк–углерод.

Ключевые слова: иодистоводородная кислота, 10-метил-5,10-дигидрофенарсазин-10-оксид, 10-фенил-5,10-дигидрофенарсазин-10-оксид, масс-спектры.

При взаимодействии 10-алкил-5,10-дигидрофенарсазин-10-оксидов **1** и 10-арил-5,10-дигидрофенарсазин-10-оксидов **2** с хлористоводородной, бромистоводородной, трихлоруксусной кислотами и пентахлорфенолом происходит лишь протонирование по кислороду с образованием солеобразных продуктов присоединения $\equiv\text{AsO}\cdots\text{HX}$ [1].

В случае иодистоводородной кислоты было обнаружено [2] довольно легкое расщепление связей мышьяк–углерод. Так, при нагревании в спирто-водной среде в качестве основного продукта реакции As-оксидов **1** с HI был идентифицирован 10-иод-5,10-дигидрофенарсазин (**3**), а в случае As-оксидов **2** – дифениламин (**4**) (см. реакции (1) и (2)).



Компоненты фильтратов для реакций (1) и (2) по данным масс-спектрометрии

Реакция	Молекулярный ион *		
	брутто-формула	$m/z_{\text{эсп}}$	$m/z_{\text{расч}}$
(1)	HI	127.9107	127.9123
	C ₁₂ H ₉ AsIN (3)	368.8990	368.8996
	CH ₃ I	141.9270	141.9280
	I ₂	253.8094	253.8090
	C ₁₂ H ₁₁ N (4)	169.0928	169.0892
	CH ₃ AsI ₂ (9)	343.7624	343.7541
	C ₁₃ H ₁₂ AsN (6)	257.0174	257.0186
(2)	C ₁₈ H ₁₄ AsNO (2a)	335.0263	335.0291
	HI	127.9129	127.9123
	I ₂	253.8043	253.8090
	C ₁₂ H ₁₁ N (4)	169.0804	169.0892
	C ₆ H ₅ AsI ₂ (10)	405.7643	405.7697
	C ₁₈ H ₁₄ AsN (7)	319.0387	319.0342

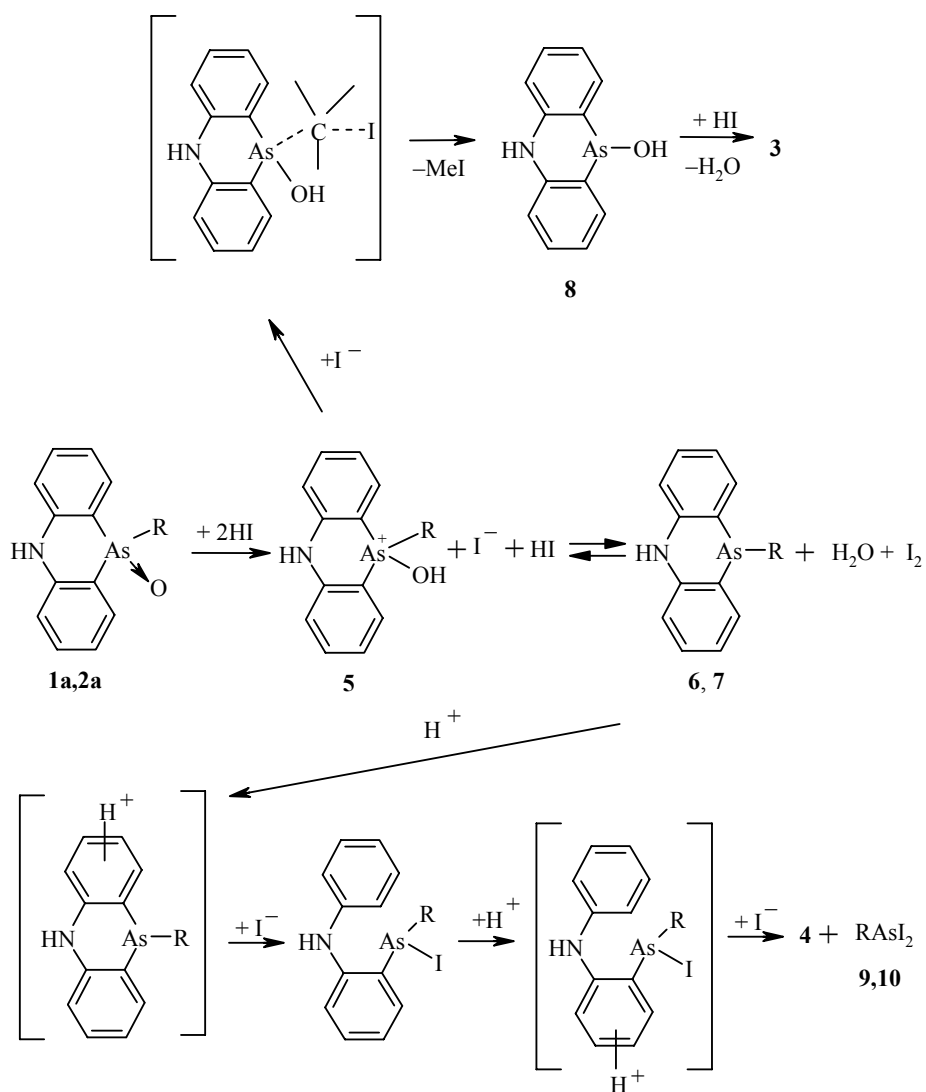
* Указаны пики ионов, содержащие наиболее распространенные изотопы.

Целью настоящей работы было изучение механизма процесса на примере взаимодействия 10-метил-5,10-дигидрофенарсазин-10-оксида (**1a**) и 10-фенил-5,10-дигидрофенарсазин-10-оксида (**2a**) с HI. Синтез осуществлялся по методике, описанной в работе [2]. Методом масс-спектрометрии высокого разрешения исследованы исходные вещества, реакционные смеси и выделенные продукты (таблица).

На основании полученных масс-спектрометрических данных можно представить, что взаимодействие соединений **1a** и **2a** с HI протекает по приведенной ниже схеме.

На первой стадии реакций происходит протонирование атома кислорода у тетраординированного атома мышьяка с образованием арсониевых катионов **5**, которые далее восстанавливаются с образованием третичных арсинов **6** и **7**. Окисление последних иодом в спирто-водной среде хорошо изучено [3] и является обратимым процессом. В случае реакции 10-метил-5,10-дигидрофенарсазин-10-оксида (**1**) образующийся на первой стадии арсоний-катион **5** (R = Me) в результате атаки иодид-анионом по механизму S_N2 способен превратиться в 10-гидрокси-5,10-дигидрофенарсазин (**8**), который дает при действии HI соединение **3**, а в случае соединения **2** реакция (1) не реализуется.

Образующийся на первой стадии дигидрофенарсазин **6** или **7** последовательно протонируется по бензольным кольцам системы 5,10-дигидрофенарсазина, при этом эндоциклические связи мышьяк-углерод рвутся с образованием дифениламина (**4**) и метилдиодарсина (**9**) или дифениламина и фенилдиодарсина (**10**).



1a, 5, 6, 9 R = Me, 2a, 7, 10 R = Ph

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры получены на приборе MX 1310 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, тока коллектора электронов 30 мкА. Ввод вещества проводился непосредственно в источник ионов системой прямого ввода СВП-5 при 120 °С. Точное значение масс определялось автоматически по реперным пикам перфторкеросина при разрешении 15000.

Взаимодействие 10-метил-5,10-дигидрофенарсазин-10-оксида с иодистоводородной кислотой проводили по методике [2]. К раствору 2.01 г (7.5 ммоль) 10-метил-5,10-дигидрофенарсазин-10-оксида (1a) в 40 мл этанола прибавляют 4.5 мл (27.4 ммоль) 50% иодистоводородной кислоты ($d = 1.56 \text{ г/см}^3$), освобожденной от следов иода перегонкой над ртутью. Смесь кипятят 4 ч, затем растворитель отгоняют до 1/5 первоначального объема, выпавший по охлаждению осадок отфильтровывают и после перекристаллизации из 1-пропанола сушат при 20–30 мм рт. ст. над P_2O_5 . Выход соединения 3 1.65 г (61%), т. пл. 218–219 °С (219–221 °С [4]). Масс-спектр соответствует 10-иод-5,10-дигидро-

фенарсазину (3) [5]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %), состав иона [M^{+}]: 369 (2.7), 242 (100.0), 214 (0.5), 167 (20.5), 166 (8.0), 151 (1.2), 139 (3.6), 125 (0.8), 113 (0.7), 77 (1.5). Фильтрат изучали методом масс-спектрометрии (табл.).

Реакция 10-фенил-5,10-дигидрофенарсазин-10-оксида с иодистоводородной кислотой. К раствору 1.00 г (3.1 ммоль) 10-фенил-5,10-дигидрофенарсазин-10-оксида (2a) в 60 мл этанола прибавляют 2.3 мл (14.0 ммоль) 50% иодистоводородной кислоты. Смесь кипятят 4 ч, затем отгоняют 3/4 по объему растворителя, остаток растворяют в 30 мл ацетона и обрабатывают смесью из раствора 1.57 г гидроксида калия в 100 мл воды и 100 мл бензола, фильтруют, бензольный слой отделяют, сушат безводным хлористым кальцием. Остаток после отгонки растворителя, перекристаллизованный из водного этанола (1:1), имеет т. пл. 53 °С (ср. лит. данные [6]). Выход 0.20 г (39%). Масс-спектр соответствует дифениламину. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %), состав иона: 170 (12.2), 169 (100.0) [M^{+}], 168 (47.3), 167 (28.1), 166 (6.1), 77 (11.2), 66 (9.5), 65 (7.1), 51 (13.8), 39 (7.3). Фильтрат изучали методом масс-спектрометрии (табл.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. И. Гаврилов, Л. А. Батина, Б. Д. Чернокальский, Г. Х. Камай, *ЖОХ*, **41**, 564 (1971).
2. В. И. Гаврилов, Б. Д. Чернокальский, Г. Х. Камай, *ЖОХ*, **41**, 560 (1971).
3. Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский, *ЖРФХО*, **61**, 2173 (1930).
4. В. Шпанский, *ЖОХ*, **4**, 658 (1934).
5. Р. Р. Мусин, Дис. канд. хим. наук, Казань, 1998.
6. *Справочник химика*, под ред. В. П. Никольского, Химия, Москва, 1971, **2**, 658.

Казанский государственный
технологический университет,
Казань 420015, Россия
e-mail: toons@kstu.ru

Поступило в редакцию 07.01.2002
После доработки 22.01.2003

^aИнститут органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН,
Казань 420088
e-mail: musin@iopc.kcn.ru