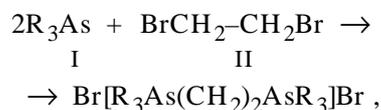


СИНТЕЗ БРОМИСТЫХ 2-БРОМЭТИЛТРИАЛКИЛ(АРИЛ)АРСОНИЕВ

Продуктами взаимодействия третичных арсинов с 1,2-дибромэтаном являются бромистые соединения 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев. При обработке спиртовыми растворами последних водных растворов смеси бромидов меди (II) и калия осаждаются тетрабромocupраты (II) четвертичных арсониев с почти количественным выходом. Аналогичные результаты достигаются и при использовании медного купороса в качестве исходного материала, если его последовательно обработать эквивалентными количествами бромида калия и бромистых 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев.

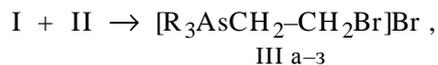
Настоящая работа является логическим продолжением предыдущего исследования [1] и ставит целью изучить взаимодействие триалкил(арил)арсинов с 1,2-дибромэтаном, а впоследствии исследовать свойства синтезированных соединений.

Исходя из состава и, особенно, строения электрофильного реагента — дибромэтана — ожидалось протекание реакции по двум направлениям:



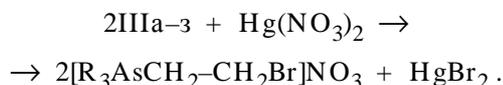
Учитывая этот факт, исходные вещества вводились в реакцию в соотношении $R_3As : BrCH_2-CH_2Br = 2 : 1$ и $1 : 1$ (избытки 1,2-дибромэтана ~5 % на каждый опыт). Поскольку при комнатной температуре алкилирование третичных арсинов нередко длится месяцами [1], процесс проводили в запаянных пирексовых ампулах при температуре кипения воды. Оказалось, что после нагревания в течение 1—3 сут выделялись крупнокристаллические вещества, которые на фильтре промывали диэтиловым эфиром, а затем переосадили этим же растворителем из абсолютного спирта до достижения постоянства температуры плавления.

Выяснилось, что направление процесса не зависит от состава и строения исходных третичных арсинов и от мольного соотношения реагирующих веществ — во всех случаях продуктами взаимодействия являются бромиды 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев:



$R = C_3H_7$, *изо*- C_3H_7 , C_4H_9 , *изо*- C_4H_9 , C_6H_5 , *о*- $CH_3C_6H_4$, *п*- $CH_3C_6H_4$ и *п*- $C_2H_4OC_6H_5$.

То, что в результате нуклеофильного присоединения из двух атомов брома 1,2-дибромэтана один атом входит во внутреннюю сферу, а второй связан с центральным атомом ионогенно, легко подтверждается с помощью реакции двойного обмена. Было установлено, что бромид-ион в синтезированных солях количественно титруется меркуриметрическим методом [2]:



При таких условиях максимальное отклонение массовой доли бромид-иона, по сравнению с теоретическим, не превышает $\pm 0.4\%$ (табл. 1).

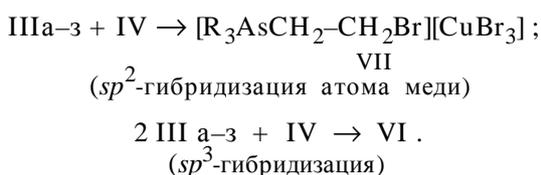
Синтезированные бромиды 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев (III a-3) представляют собой крупнокристаллические вещества разного цвета (табл. 1), не растворимые в бензоле, диэтиловом эфире и в других обычных органических растворителях (апротонных), сравнительно хорошо растворимые в диметилформамиде и этиловом спирте, мало растворимые в воде.

Строение полученных солей четвертичных арсониев (III a-3) было установлено с помощью ИК-спектроскопии (рисунок). Так, кватернизация мышьяка (III) при алкилировании третичных арсинов 1,2-дибромэтаном подтверждается смещением полосы поглощения связи $As-C_{алиф}$ с 578 до 660 см^{-1} и $As-C_{ар}$ — $440-470\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о sp^3 -гибридизации центрального атома [3]. В спектрах всех ароматических производных наблюдаются также полосы поглощения, обусловленные колебаниями фенильных групп в области $700, 740, 1580, 3000-3080\text{ см}^{-1}$ и других заместителей как у атома мышьяка, так и у бензольного кольца [4, 5].

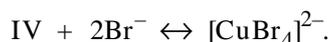
Координационные формулы синтезированных солей четвертичных арсониев (III a-3) подтверждаются и определением молярной электропроводимости (μ) в разбавленных растворах. Посколь-

Для достижения поставленной цели реагирующие вещества брали в мольном соотношении 2:1 (CuBr_2), а реакции проводили в водно-спиртовых растворах.

Как оказалось, при смешении спиртовых растворов бромидов 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев (III а–з) с водным раствором бромистой меди (II) сразу же осаждались мелкодисперсные вещества разного цвета, в зависимости от состава и строения исходных солей четвертичных арсониев и, особенно, от концентрации бромистой меди (II). Однако все наши попытки выделить продукты реакции в индивидуальном состоянии не удались: не подчинялись перекристаллизации, переосаждению и аналогичным способам очистки, поскольку в воде и обычных органических растворителях исследуемые вещества практически не растворялись. Тем не менее, нами скрупулезно были исследованы химический состав и некоторые физические характеристики осадков. Выяснилось, что они не имели постоянной температуры плавления, а массовые доли брома в них и, особенно, мышьяка наводили на мысль, что исследуемые вещества в действительности представляли смеси не менее двух купратов (II), образование которых следует объяснять протеканием следующих реакций:



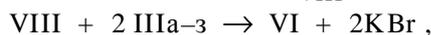
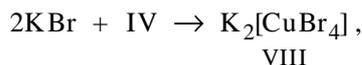
Образование тетрабромocupрата (II) в водных растворах объясняется ионной реакцией [8]:



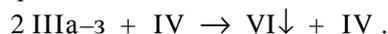
Из этого следует, что дефицит бром-ионов в растворах и является основным препятствием образования тетрабромocupратов (II) четвертичных арсониев. И действительно, с увеличением мольной доли бромистых четвертичных арсониев в 2 раза в реакционной массе, по сравнению стехиометрии, осаждались катионо-анионные комплексы общего состава VI, однако это было связано с большими потерями и без того дефицитных исходных солей четвертичных арсониев.

Принимая во внимание изложенное выше, мы постарались в дальнейшем дефицит бромид-ионов восполнить внесением определенного количества бромида калия в реакционную массу. Выяснилось, что при мольном соотношении реагирующих веществ IIIa–з: IV : KBr = 2:1:2 осаждаются тетрабромocupраты (II) 2-бромэтилтриал-

кил(арил)арсониев. Образование последних объясняется, по-видимому, протеканием следующих последовательных реакций:



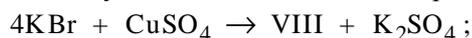
или суммарно:



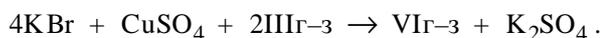
В результате образуются катионо-анионные координационные соединения с количественным выходом. Из суммарного уравнения видно, что роль бромистого калия заключается в создании оптимальных условий для завершения процесса по приведенному направлению. Это значит, что основным условием осаждения тетрабромocupратов (II) четвертичных арсониев является нахождение соответствующих анионов в растворах, образованию которых и способствует избыток бромид-ионов в реакционной массе.

Убедившись в этом, далее мы постарались осуществить синтез аналогичных катионо-анионных комплексов на основе других растворимых в воде солей меди (II). Для этой цели в качестве исходного материала был взят медный купорос.

Как оказалось, обработкой водно-спиртовыми растворами бромидов 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев (III а–з) продуктов взаимодействия бромистого калия с сульфатом меди (II), без выделения последних (продуктов) в индивидуальном состоянии, осаждается медь (II) в виде соответствующих купратов (II) четвертичных арсониев. Образование последних объясняется, по-видимому, протеканием следующих последовательных реакций:



или суммарно:



Чтобы сдвинуть равновесие вправо, и этим увеличить выход конечных продуктов, для реакции брали бромистого калия на 30–40 %, а солей четвертичных арсониев — приблизительно на 5 % больше по сравнению с рассчитанными количествами. В результате сразу же осаждались крупнокристаллические вещества разного цвета (в зависимости от состава и строения исходных солей четвертичных арсониев) с высокими выходами (табл. 2).

В ИК-спектрах всех синтезированных веществ наблюдаются полосы поглощения связи в области 620–660 ($\text{As-C}_{\text{алиф}}$) и 440–470 ($\text{As-C}_{\text{ар}}$) cm^{-1} ,

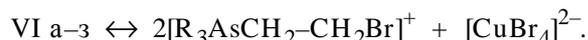
Т а б л и ц а 2

Выходы, температуры плавления, молярная электропроводность (μ) и данные элементного анализа тетрабромocupратов (II) 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев (VI а–з)

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\mu, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
				As	Cu	Br		As	Cu	Br
VI а	95	103–104	174.5	14.29	6.02	39.01	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{AsCuBr}_6$	14.73	6.24	39.29
б	98	166–167	174.0	14.94	6.40	39.42	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{AsCuBr}_6$	14.73	6.24	39.29
в	96	115–116	169.9	13.57	5.56	36.31	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{AsCuBr}_6$	13.74	5.82	36.63
г	95	142–143	168.0	13.60	5.59	36.35	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{AsCuBr}_6$	13.74	5.82	36.63
д	97	173–174	165.5	12.01	5.42	33.11	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{AsCuBr}_6$	12.35	5.23	32.92
е	98	152–153	164.7	11.08	4.77	30.50	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{AsCuBr}_6$	11.57	4.90	30.86
ж	98	159–160	165.0	11.72	5.11	30.46	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{AsCuBr}_6$	11.57	4.90	30.86
з	96	109–110	164.1	9.84	4.08	27.39	$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{AsCuBr}_6$	10.16	4.30	27.10

что свидетельствует о sp^3 -гибридизации мышьяка [3]. На самом деле, в таком же положении находится и атом меди, следовательно, как катионы, так и анионы синтезированных комплексов представляют собой тетраэдры.

Координационные формулы синтезированных тетрабромocupратов (II) четвертичных арсониев подтверждаются и определением молярной электропроводности (μ) в разбавленных растворах. Электропроводность была определена в предварительно очищенном нитрометане. Результаты этих исследований (табл. 2) показывают, что величина μ колеблется в пределах $164\text{--}174 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, что соответствует трехионным электролитам [6]:



Поскольку по данным ИК-спектроскопии и молярной электролитической проводимости исследуемые вещества представляют собой катионо-анионные координационные соединения, комплексобразующим атомом аниона $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ является медь (II), содержащая неспаренный электрон на $3d$ -подуровне, что приводит к появлению орбитального магнитного момента в результате движения по орбитали иона Cu (II), сочли целесообразным определить концентрацию парамагнитных частиц и методом ЭПР установить строение синтезированных соединений. Оказалось, что все спектры этих соединений схожи друг с другом. Поэтому в качестве примера нами приведен ЭПР-спектр тетрабромocupрата (II) 2-бромэтилтрифениларсония (рис. 2), из которого видно, что он имеет линию сильного асимметрического погло-

щения с анизотропным g -фактором: $g_x = 2.175$, $g_y = 2.09$, $g_z = 2.36$. Симметрия внутрикристаллического поля сильно отличается от аксиальной симметрии, что однозначно указывает на присутствие в исследуемых соединениях четырехкоординированной меди (II). Исходя из этого, можно заключить, что исследуемые вещества имеют состав и строение типа $[\text{R}_4\text{As}]_2[\text{CuBr}_4]$, где R меняется в широких пределах органических радикалов.

ИК-спектры соединений сняты на спектрометре Thermo–Nicolet Avatar-370 в интервале $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ в KBr, ЭПР-спектры — на спектрометре ЭПР-V в трехсантиметровом диапазоне.

Удельную электропроводность соединений в

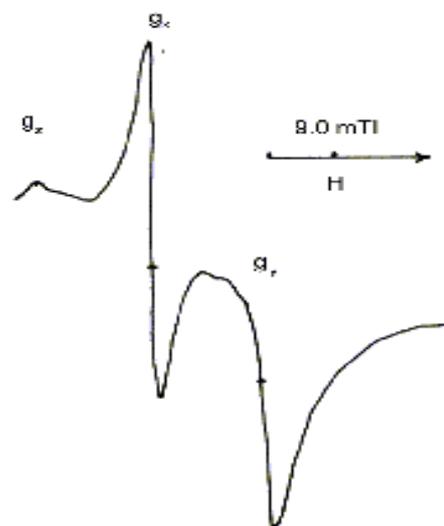


Рис. 2. ЭПР-спектр тетрабромocupрата (II) 2-бромэтилтрифениларсония.

разбавленных растворах измеряли при 25 °С на кондуктометре Импульс с точностью ± 1.5 %. Температуру поддерживали постоянной с точностью ± 0.5 °С. Величины молярной электропроводности (μ) вычисляли по формуле: $\mu = 1000 \cdot \chi / c$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, где χ и c — соответственно удельная электропроводность и концентрация раствора.

Диэтиловый эфир, этиловый спирт, нитрометан и другие органические растворители подвергали предварительной очистке и осушке согласно работе [9]. Мышьяк количественно определяли по методу Эвинса [10], бромид-ион — меркуриметрическим [2], а содержание меди — комплексонометрическим методом [11].

Бромид 2-бромэтилтрипропиларсония (III а). Смешиванием 2.8 г трипропиларсина и 2.7 г 1,2-дибромэтана была получена прозрачная однородная смесь, термический эффект не наблюдался. Ампулу запаивали и нагревали на кипящей водяной бане при периодическом встряхивании. На другой день начало выделяться кристаллическое вещество, которое после выдерживания в течение 4 сут отделяли фильтрованием и промывали диэтиловым эфиром. Для очистки полученное соединение дважды переосаждали эфиром из безводного спиртового раствора и сушили в вакуум-эксикаторе над пентаоксидом фосфора и парафином до постоянной массы. Выход целевого продукта — 4.7 г (87 %).

Таким же способом синтезированы и другие бромиды четвертичных арсониев (III б–з) (табл. 1).

Тетрабромocupраты (II) 2-бромэтилтриалкил(арил)арсония.

А. На основе бромида меди (II):

Пример 1 (VI а). Раствор 0.06 г бромида меди (II) и 0.07 г бромида калия в 7–8 мл дистиллированной воды при постоянном встряхивании обрабатывали разбавленным спирто-водным (2:1 по объему) раствором 0.2 г 2-бромэтилтрипропиларсония. Сразу же выделялся мелкокристаллический осадок, который на ночь оставляли в маточном растворе для завершения процесса кристаллизации. На другой день содержимое колбы фильтровали, осадок промывали водой и спиртом, высушивали в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 и парафином до постоянной массы. Получили 0.24 г (95 %) 2-бромэтилтрипропиларсония (табл. 2).

Пример 2 (VI б). В описанных выше условиях (пример 1) из 0.04 г бромистой меди (II), 0.04 г бромида калия и 0.15 г 2-бромэтилтрипропиларсония был синтезирован тетрабромocupрат (II) 2-бромэтилтрипропиларсония в виде мелкокристаллического вещества. Выход — 0.8 г (98 %).

Некоторые физико-химические константы синтезированных этим путем тетрабромocupратов (II) четвертичных арсониев сведены в табл. 2.

Б. На основе медного купороса:

Пример 3 (VI в). К раствору смеси 0.06 г пентагидрата сульфата меди (II) и 0.12 г бромистого калия в 8 мл дистиллированной воды при постоянном встряхивании добавляли водно-спиртовой (2:1 по объему) раствор 0.22 г бромида 2-бромэтилтрипропиларсония. Сразу же выпал мелкокристаллический осадок, который для завершения кристаллизации оставляли в маточном растворе на ночь, после чего фильтровали, тщательно промывали бидистиллятом и сушили

Т а б л и ц а 3

Исходные соединения и выход целевых продуктов тетрабромocupратов (II) 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев III в–з

Соединение	Реагенты						Выход		
	$[\text{R}_3\text{AsCH}_2\text{-CH}_2\text{Br}]\text{Br}$		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		KBr		$[\text{R}_3\text{AsCH}_2\text{-CH}_2\text{Br}]_2[\text{CuBr}_4]$		
	г	моль	г	моль	г	моль	г	моль	%
III в	2.2	0.005	0.6	0.003	1.2	0.001	2.7	0.002	96
г	2.1	0.005	0.6	0.003	1.2	0.001	2.0	0.002	95
д	1.9	0.004	0.5	0.002	1.0	0.008	1.9	0.002	97
е	1.2	0.002	0.3	0.001	0.6	0.005	1.2	0.0009	98
ж	1.3	0.002	0.3	0.001	0.6	0.005	1.3	0.001	98
з	1.6	0.003	0.3	0.001	0.6	0.005	1.5	0.001	96

в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 и парафином до постоянной массы. Выход целевого продукта — 0.27 г (96 %).

Аналогичным образом получены и другие комплексы 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев (VI г–з) на основе медного купороса (табл. 2). Исходные вещества и их количества, а также выходы целевых продуктов (III в–з) приведены в табл. 3.

РЕЗЮМЕ. Продуктами взаємодії третинних арсинів з 1,2-дибромметаном є бромиди сполуки 2-брометилтриалкіл(арил)арсоніїв. При обробці спиртовими розчинами останніх водних розчинів суміші бромідів міді (II) та калію осаджуються тетрабромocupрати (II) четвертинних арсоніїв з майже кількісним виходом. Аналогічні результати досягаються і при використанні мідного купоросу в якості вихідного матеріалу, якщо його послідовно обробити еквівалентними кількостями броміду калію і бромистих 2-брометилтриалкіл(арил)арсоніїв.

SUMMARY. The products of interaction between tertiary arsines and 1,2-dibromomethane are bromide compounds of 2-bromomethyltrialkyl(aryl)arsonium. When aqueous solutions of mixtures of copper (II) and potassium bromides are treated with alcoholic solutions, tetrabromocuprates (II) of quaternary arsonia precipitate with almost quantitative yield. Similar results are achieved when using blue vitriol as a starting material if it is sequentially treated

with equivalent amounts of potassium bromide and 2-bromomethyltrialkyl(aryl)arsonium bromides.

1. Гигаури Р.Д., Арабули Л.Г., Гигаури Р.И. и др. // Журн. общ. химии. -2006. -76, вып. 10. -С. 1576.
2. Гигаури Р.Д., Арабули Л.Г., Русия М.Ш., Кикалишвили М.А. // Хим. журн. Грузии. -2002. -2, № 3. -С. 195.
3. Rolf Minkwitz, Claudia Hirsch, Thorsten Barends // Europ. J. Inorg. Chem. -1999. -P. 2249—2254.
4. Гигаури Р.Д., Робакидзе Н.З., Матиаишвили М.Н. и др. // Журн. общ. химии. -1998. -68, вып. 6. -С. 947.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Наука, 1963. -С. 97.
6. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. -М. Высш. шк., 1985. -С. 28.
7. Гигаури Р.Д., Кикалишвили М.И., Китиани Э.И. и др. // Журн. общ. химии. -2005. -75, вып. 5. -С. 738—740.
8. Глинка Н.Л. Общая химия. -М.: Интеграл-пресс, 2004. -С. 354—376.
9. Вайсбергер Л., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958. -С. 518.
10. Фрейдлина Р.Х. Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. -М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. -С. 164.
11. Логинов Н.Я., Воскресенский Л.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. -М.: Просвещение, 1975. -С. 376.

Тбилисский государственный университет
им. Ив. Джавахишвили

Поступила 10.12.2007

УДК 547.51+547.23

Ю.Е. Климко, Д.А. Писаненко

ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦЕТОНИТРИЛА К 5-МЕТИЛЕН- И 5-ЭТИЛИДЕНБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-2-ЕНАМ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ РИТТЕРА

Присоединение ацетонитрила к 5-метилен- и 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-енам в условиях реакции Риттера протекает с образованием соответствующих 2-алкил-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептанов. При увеличении времени реакции ацетонитрила с 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-еном в продуктах реакции, кроме указанных, появляются бициклические диацетиламыны — 2-этил-2,5-диацетиламинобицикло[2.2.1]гептаны. Щелочным гидролизом 2-алкил-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептанов в диэтиленгликоле получены 2-алкил-5-аминотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептаны с выходом 70—73 %. 2-Этил-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан восстановлением литий алюмогидридом превращен в 2-этил-5-аминотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан, алкилированием которого диметил- и диэтилсульфатом синтезированы соответствующие диалкиламинопроизводные с выходом 62 %.

Амины каркасных углеводородов и их производные представляют интерес для фармакологии как важнейшие биологически активные вещества [1, 2] и, прежде всего, как соединения, проявляю-

щие антивирусную активность [3]. Среди наиболее простых методов получения соединений этого ряда следует отметить реакцию Риттера [4], позволяющую осуществить одностадийный синтез аци-

© Ю.Е. Климко, Д.А. Писаненко, 2008