СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1146304 A

(51) C 07 F 9/72; 9/74;
C 25 B 3/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ВСЕСОЮЗНАЯ ПАТЕНТНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА 13

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3575866/23-04
(22) 07.04.83
(46) 23.03.85. Бюл. № 11
(72) Е.В. Никитин, Ю.А. Игнатьев, А.А. Казакова, О.В. Паракин и Ю.М. Каргин
(71) Казанский ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени государственный университет им.В.И.Ульянова-Ленина
(53) 547.242.07(088.8)
(56) 1. "J.Chem. Soc.", 1953, p. 1552-1564.
2. "J.Am. Chem. Soc.",1960, v. 82, p. 6176-6177 (прототип).
3. "J. Electroanalyt. Chem.", 1973, v. 43, p. 318-320.
4. Доклады АН СССР, 1980, т. 252, с. 922-924.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИФТОРИДОВ ТРИАЛКИЛ(АРИЛ)АРСИНА общей формулы

$$R_3AsF_2 ,$$

где R - н-C_3H_7, н-C_4H_9, н-C_5H_{11}, C_6H_5, включающий взаимодействие соответствующего третичного арсина формулы R_3As, где R имеет указанные значения, со фторирующим агентом, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью повышения выхода целевых продуктов, взаимодействие осуществляют в условиях электрохимического окисления на платиновом электроде в среде ацетонитрила в присутствии фторирующего агента - фторида пентиламмония и тетрафторбората пиридиния.

(19) SU (11) 1146304 A

Изобретение относится к синтезу органических соединений мышьяка, конкретнее к способу получения дифторидов триалкил(арил)арсина общей формулы

$$R_2AsF_2 \qquad (I)$$

где R - н-C_3H_7, н-C_4H_9, н-C_5H_{11}, C_6H_5, которые являются промежуточными продуктами при синтезе, например, первичных и вторичных галогенарсинов.

Известен способ получения дифторидов триалкил(арил)арсина, например $(CF_3)_3AsF_2$, который заключается в том, что дихлорид триалкил(арил)-арсина подвергают взаимодействию со фторидом металла, например со фторидом серебра [1].

Недостатки этого способа - сложность, обусловленная необходимостью предварительного получения исходных дихлоридов или дибромидов триалкил-(арил)арсина, которые подвергают фторированию, и сравнительно низкий выход целевых продуктов (до 52%).

Известен способ получения дифторида трифениларсина, заключающийся в том, что трифениларсин подвергают взаимодействию с тетрафторидом серы при 50-130°С. Выход целевого продукта 45% [2].

Недостаток известного способа - сравнительно низкий выход целевого продукта.

Целью изобретения является повышение выхода целевых продуктов.

Поставленная цель достигается способом получения дифторидов триалкил(арил)арсина общей формулы (I), который заключается в том, что соответствующий третичный арсин общей формулы

$$R_3As \qquad (II),$$

где R имеет указанные значения, подвергают электрохимическому окислению на платиновом электроде в среде ацетонитрила в присутствии фторирующего агента - фторида пентиламмония ($C_5H_{11}NH_2 \cdot HF$) на фоне тетрафторбората пиридиния ($PyHBF_4$).

Выход целевых продуктов 81-90%.

Схема процесса электрохимического окисления следующая:

$$2C_5H_{11}NH_2 \cdot HF \rightleftharpoons 2C_5H_{11}\overset{+}{N}H_3 + 2F^-$$

$$R_3\overset{+}{A}s \overset{+e}{\underset{-e}{\rightleftharpoons}} R_3\overset{+\cdot}{A}s$$

$$R_3\overset{+}{A}s + F^- \longrightarrow R_3\overset{\cdot}{A}sF$$

$$R_3\overset{\cdot}{A}sF - e \longrightarrow R_3\overset{+}{A}sF$$

$$R_3\overset{+}{A}sF + F \longrightarrow R_3AsF_2$$

$$R_3As - 2e + 2C_5H_{11}NH_2 \cdot HF \longrightarrow R_3AsF_2 + 2C_5H_{11}\overset{+}{N}H_3$$

При синтезе целевых продуктов используют согласно схеме стехиометрическое соотношение третичного арсина и фторида пентиламмония, равное 1:2. Уменьшение доли фторида пентиламмония приводит к пропорциональному уменьшению выхода дифторидов третичных арсинов, а увеличение - к неэкономному расходу реагентов.

Используемый, помимо фторида пентиламмония, тетрафторборат пиридиния служит в качестве соли, повышающей электропроводность в анолите, так как растворы фторида пентиламмония в ацетонитриле обладают низкой электропроводностью. Кроме того, установлено, что растворы анолита, содержащие 5-6 г в 50 см³ тетрафторбората пиридиния, имеют достаточную электропроводность для успешного проведения электросинтеза. Однако заметной фторирующей способностью сами по себе они не обладают.

Пример 1. Получение дифторида три-(н-пропил)арсина.

Для электрохимического синтеза используют электролитическую ячейку с рабочим объемом 80 см³ с разделенными пористой стеклянной перегородкой анодным и катодным пространствами. Электролиз проводят при 20°С в атмосфере аргона. Во время электролиза рабочий раствор перемешивают с помощью магнитной мешалки. Анодом служит стакан из пластины с поверхностью 60 см², катодом - платиновая спираль с поверхностью 10 см². Потенциал рабочего электрода измеряют относительно Ag-проволоки в 0,01 М растворе $AgNO_3$ в ацетонитриле.

Рабочий раствор (анолит) общим объемом 50 мл готовят растворением в ацетонитриле 10,5 г (0,051 моль) (н-C_3H_7)$_3$As, 11 г (0,102 моль) $C_5H_{11}NH_2 \cdot HF$ и 6 г (0,040 моль) $PyHBF_4$. Католит содержит 20 мл насыщенного раствора $PyHBF_4$ в ацетонитриле. Электролиз проводят в гальваностатическом режиме при плотности тока 2,5 мА/см². Через электролит

пропускают 2,65 А-ч электричества. Потенциал рабочего электрода при этом изменяется от 0,9 до 1,4 В.

По окончании электролиза растворитель удаляют в вакууме. К полученному остатку добавляют гексан. После энергичного перемешивания соли отфильтровывают, а гексан отгоняют в вакууме. Оставшуюся жидкость дважды перегоняют в вакууме под аргоном.

Получают 10,33 (83%) дифторида три(н-пропил)арсина; Т. кип. 77-78°С/2 мм рт.ст.; n_D^{20} = 1,4518.

Найдено,%: С 44,70; Н 8,66; As 30,90.

$C_9H_{21}AsF_2$

Вычислено, %: С 44,63; Н 8,68; As 30,96.

ЯМР ^{19}F-спектр. σ, м.д. (раствор в ацетонитриле, относительно CF_3COOH): 0,1.

Примеры 2-12. Синтез других целевых продуктов проводят в условиях примера 1. В примерах 2,3,6,5,8,9,11,12 используют известные фторирующие агенты - соли борфтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот Et_4NBF_4 и $(Et_3NH)_2SiF_6$, где $Et=C_2H_5$ [3] и [4].

Загрузки реагентов, условия проведения синтеза и результаты экспериментов представлены в таблице.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет вести синтез с высокими выходами целевых продуктов. Анодное окисление арсинов на фоне известных фторирующих агентов - Et_4NBF_4 и $(Et_3NH)_2SiF_6$ - не приводит к высоким выходам целевых продуктов фторирования, в то время как использование фторида пентиламмония позволяет повысить выход до 90%.

Пример	Состав электролита (анолита), г	Получено R_3AsF_2, г	Потенциал анода E, В; количество электричества Q, А·ч	Характеристики целевого продукта	Найдено, %	Вычислено, %	Выход, %	
							по веществу	по току
1	$(C_3H_7)_3As$ 10,5 $C_5H_{11}NH_2 \cdot HF$ 11,0 $C_5H_5N \cdot HBF_4$ 6,0	$(C_3H_7)_3AsF_2$ 10,33	E=0,9–1,4 Q=2,65	Т. кип. = 77–78°C/2 мм рт.ст n_D^{20} = 1,4518 σ = 0,1 м.д.	C 44,70 H 8,66 As 30,90	C 44,63 H 8,68 As 30,96	83	86
2	$(C_3H_7)_3As$ 5,1 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 22,0	$(C_3H_7)_3AsF_2$ 1,57	E=0,9–1,4 Q=1,28	Т.кип.=77–78°C/2 мм.рт.ст. n_D^{20} = 1,4518 σ = 0,1 м.д.	C 44,61 H 8,72 As 30,98	C 44,63 H 8,68 As 30,96	26	27
3	$(C_3H_7)_3As$ 4,5 $(Et_3NH)_3SiF_6$ 23,0	$(C_3H_7)_3AsF_2$ 1,49	E=0,9–1,4 Q=1,13	Т.кип.=77–78°C/2 мм рт.ст. n_D^{20} = 1,4518 σ = 0,1 м.д.	C 44,67 H 8,65 As 30,94	C 44,63 H 8,68 As 30,96	28	29
4	$(C_4H_9)_3As$ 12,4 $C_5H_{11}NH_2 \cdot HF$ 11,0 $C_5H_5N \cdot HBF_4$ 6,0	$(C_4H_9)_3AsF_2$ 12,3	E=1,0–1,4 Q=2,68	Т.кип.=103–106°C/2 мм рт.ст. n_D^{20} = 1,4550 σ = 0,9 м.д.	C 50,82 H 9,49 As 26,48	C 50,70 H 9,51 As 26,41	86	87
5	$(C_4H_9)_3As$ 4,6 Et_4NBF_4 22,0	$(C_4H_9)_3AsF_2$ 1,48	E=1,0–1,4 Q=0,99	Т.кип.=103–106°C/2 мм рт.ст. n_D^{20} = 1,4550 σ = 0,9 м.д.	C 50,76 H 9,48 As 26,45	C 5,70 H 9,51 As 26,41	28	29
6	$(C_4H_9)_3As$ 4,6 $(Et_3NH)_2SiF_6$ 23,0	$(C_4H_9)_3AsF_2$ 1,59	E=1,0–1,4 Q=0,98	Т.кип.=103–106°C/2 мм рт.ст. n_D^{20} = 1,4550 σ = 0,9 м.д.	C 50,75 H 9,50 As 26,44	C 50,70 H 9,51 As 26,41	30	31

Продолжение таблицы

Пример	Состав электролита (анолита), г	Получено R_3AsF_2, г	Потенциал анода E, В; количество электричества Q, А·ч	Характеристики целевого продукта	Найдено, %	Вычислено, %	Выход, %	
							по веществу	по току
7	$(C_5H_{11})_3As$ 13,2 $C_5H_{11}NH_2 \cdot HF$ 10,5 $C_5H_5N \cdot HBF_4$ 6,0	$(C_5H_{11})_3AsF_2$ 13,43	E=1,0-1,4 Q=2,53	Т.кип.= 122°C/1 мм рт.ст. n_D^{20} = 1,4563 δ* = 1,84 м.д.	C 55,28 H 10,10 As 23,04	C 55,21 H 10,12 As 23,01	90	92
8	$(C_5H_{11})_3As$ 5,6 Et_4NBF_4 10,0	$(C_5H_{11})_3AsF_2$ 2,15	E=1,0-1,4 Q=1,12	Т.кип.=122°C/1 мм рт.ст. n_D^{20} = 1,4563 δ* = 1,84 м.д.	C 55,24 H 10,9 As 23,01	C 55,21 H 10,12 As 23,01	34	35
9	$(C_5H_{11})_3As$ 4,2 $(Et_3NH)_2SiF_6$ 24,0	$(C_5H_{11})_3AsF_2$ 1,8	E=1,0-1,4 Q=0,85	Т.кип.=122°C/1 мм рт.ст. n_D^{20} = 1,4563 δ* = 1,84 м.д.	C 55,17 H 10,14 As 22,98	C 55,21 H 10,12 As 23,01	38	39
10	$(C_6H_5)_3As$ 11,6 $C_5H_{11}NH_2 \cdot HF$ 9,0 $C_5H_5N \cdot HBF_4$ 5,0	$(C_6H_5)_3AsF_2$ 10,56	E=1,08-1,4 Q=1,98	Т.пл.=132-137°C δ* = 8 м.д.	C 62,69 H 4,33 As 21,88	C 62,79 H 4,36 As 21,79	81	83
11	$(C_6H_5)_3As$ 6,8 Et_4NBF_4 26,0	$(C_6H_5)_3AsF_2$ 2,29	E=1,08-1,4 Q=1,16	Т.пл.=132-137°C δ* = 8 м.д.	C 62,72 H 4,33 As 21,81	C 62,78 H 4,36 As 21,79	30	31
12	$(C_6H_5)_3As$ 5,1 $(Et_3NH)_2SiF_6$ 21,0	$(C_6H_5)_3AsF_2$ 2,0	E=1,08-1,4 Q=0,87	Т.пл.=132-137°C δ* = 8 м.д.	C 62,75 H 4,38 As 21,74	C 62,79 H 4,36 As 21,79	35	36

* Раствор в хлористом метилене, относительно CF_3COOH