

# РЕАКЦИИ АРОИЛМЕТИЛЕНТРИФЕНИЛФОСФОРАНОВ С ХЛОРАНГИДРИДАМИ КИСЛОТ

А. В. Домбровский, В. Н. Листван, А. А. Григоренко,  
М. И. Шевчук

Первоначально полагали, что алкилентрифенилфосфораны образуют с хлорангидридами кислот четвертичные С-ацилированные фосфонийхлориды [1]. Далее Бестман и сотр. [2], а также Меркль [3] в ряде работ показали, что как алкилентрифенилфосфораны, так и карбоалкоксиметилентрифенилфосфораны реагируют с хлорангидридами карбоновых кислот по так называемой реакции переилидирования, в результате которой получают С-ацилированные фосфораны и хлориды четвертичных фосфониевых солей исходных фосфоранов. Аналогичная реакция переилидирования описана и для случая взаимодействия карбоэтоксиметилентрифенилфосфорана с хлорангидридом *n*-толуолсульфокислоты [4].

В развитие исследований свойств ранее полученных ароилметилентрифенилфосфоранов (АМТФ) [5] в настоящей работе изучены реакции хлорангидридов уксусной, бензойной и *n*-нитробензойной кислот с рядом АМТФ общей формулы  $(C_6H_5)_3P=CHCOAr$ . Оказалось, что при смешении бензольных растворов бензоил-, *n*-толуил-, *n*-хлорбензоил- и *n*-бромбензоилметилентрифенилфосфоранов с эквивалентными количествами хлористого ацетила или при нагревании с хлористым бензоилом в четыреххлористом углеороде образуются кристаллические солеобразные соединения (I—VII) (табл. 1), в которых ионный хлор количественно определяется аргентометрическим методом. Однако соли (I—VII) существенным образом отличаются от фосфониевых солей. Хлориды (I—VII) не имеют четко выраженной температуры плавления и разлагаются при нагревании выше 150—200°. При действии спиртовых растворов щелочей или этилата натрия они практически нацело разлагаются на исходные АМТФ и соответствующие карбоновые кислоты; аналогичным образом на эти соли действуют водные растворы соды или аммиака. Для солей (III), (IV) и (V) сняты спектры поглощения в ИК-области. Во всех случаях в ИК-спектрах помимо пиков, характерных для карбонильной группы из ацильного остатка (соответственно, 1770 и 1770 см<sup>-1</sup>, 1666 см<sup>-1</sup>, 1747 и 1658 см<sup>-1</sup>), имеются пики С=С связей (1603, 1605 и 1600 см<sup>-1</sup> соответственно). Это является вполне определенным указанием на енольную природу солей (I—VII). Следовательно, ацильные остатки хлорангидридов уксусной и бензойной кислот присоединились к карбонильным атомам кислорода молекул АМТФ. В результате такого присоединения получились хлориды β-арил-β-ацетат- и β-арил-β-бензоатвинилтрифенилфосфония (I—IV) и соответственно

ТАБЛИЦА 1  
Фосфониевые соли  $[Ar-C=CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}(C_6H_5)_3]Cl^-$

№ соединения	Ar	R	Выход (в %)	Найдено % Cl	Формула	Вычислено % Cl
I	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	87	7.73, 7.85	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> ClO <sub>2</sub> P	7.73
II	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	90	7.47, 7.51	C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> ClO <sub>2</sub> P	7.50
III	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	90	7.46, 7.28	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	7.18
IV	<i>n</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	98	6.64, 6.71	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> BrClO <sub>2</sub> P	6.59
V	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86	6.78, 6.71	C <sub>33</sub> H <sub>26</sub> ClO <sub>2</sub> P	6.81
VI	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	98	6.56, 6.40	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> ClO <sub>2</sub> P	6.63
VII	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93	6.42, 6.31	C <sub>33</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	6.38


метрическим методом. Однако соли (I—VII) существенным образом отличаются от фосфониевых солей. Хлориды (I—VII) не имеют четко выраженной температуры плавления и разлагаются при нагревании выше 150—200°. При действии спиртовых растворов щелочей или этилата натрия они практически нацело разлагаются на исходные АМТФ и соответствующие карбоновые кислоты; аналогичным образом на эти соли действуют водные растворы соды или аммиака. Для солей (III), (IV) и (V) сняты спектры поглощения в ИК-области. Во всех случаях в ИК-спектрах помимо пиков, характерных для карбонильной группы из ацильного остатка (соответственно, 1770 и 1770 см<sup>-1</sup>, 1666 см<sup>-1</sup>, 1747 и 1658 см<sup>-1</sup>), имеются пики С=С связей (1603, 1605 и 1600 см<sup>-1</sup> соответственно). Это является вполне определенным указанием на енольную природу солей (I—VII). Следовательно, ацильные остатки хлорангидридов уксусной и бензойной кислот присоединились к карбонильным атомам кислорода молекул АМТФ. В результате такого присоединения получились хлориды β-арил-β-ацетат- и β-арил-β-бензоатвинилтрифенилфосфония (I—IV) и соответственно

$$\begin{array}{c} \text{(A)} \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-\underset{\text{Ar}}{\text{C}}=\text{O} \longleftrightarrow \text{(B)} \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+-\underset{\text{Ar}}{\text{CH}}=\text{C}-\text{O}^- + \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{Cl} \end{array} \longrightarrow \\ \longrightarrow \left[ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+-\underset{\text{Ar}}{\text{CH}}=\text{C}-\text{OCOR} \right] \text{Cl}^- \\ \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5. \end{array}$$

Далее мы установили, что АМТФ особым образом реагируют с хлористым *n*-нитробензоилом (ХНБ). При нагревании в бензоле названных веществ происходит реакция переилидирования, в которой 2 моля АМТФ реагируют с 1 молем ХНБ, давая, как правило, с хорошими выходами кристаллические продукты С-ацилирования — *n*-нитробензоилароилметилентрифенилфосфораны (VIII—XII) (см. табл. 2) и практически коли-

ТАБЛИЦА 2

$\alpha$ -Ацилфосфораны  $\text{Ar}-\text{CO}-\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$   
 $\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$

№ соедине- ния	Аг	Выход (в %)	Т. пл.	Найдено % N	Формула	Вычислено % N
VIII	$C_6H_5$	95	170—171°	2.42, 2.49	$C_{33}H_{24}NO_4P$	2.65
IX	$n-CH_3C_6H_4$	90	170—170.5	2.48, 2.44	$C_{34}H_{26}NO_4P$	2.58
X	$n-ClC_6H_4$	96	165—166	2.31, 2.17	$C_{33}H_{23}ClNO_4P^*$	2.48
XI	$n-O_2NC_6H_4$	90	> 100 (разл.)	4.54, 4.67	$C_{33}H_{23}N_2O_6P$	4.89
XII		89	165	2.88, 2.75	$C_{31}H_{22}NO_4PS$	2.62

Образование С-производных (VIII—XII) из АМТФ и ХНБ следует объяснить тем, что в ХНБ под влиянием пара-нитрогруппы на карбонильном С-атоме этого хлорангидрида имеется значительно больший положи-

[illegible]

В полученных фосфоранах (VIII—XII) при илльном С-атоме находятся две электроноакцепторные группы. Как известно, фосфораны такого типа устойчивы и мало реакционноспособны [10]. Действительно, фосфораны (VIII—XII) оказались весьма устойчивыми к действию воды, они не изменялись при кипячении в водно-спиртовом растворе в течение нескольких суток, практически не вступали в реакцию Виттига ни с бензальдегидом, ни с *n*-нитробензальдегидом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\beta$ -Арил- $\beta$ -бензоатвинилтрифенилфосфоний-хлориды (V—VII). Нагревали с обратным холодильником 1 час раствор 0.01 г-мол. соответствующего АМТФ [5] и 0.01—0.012 г-мол. хлористого бензоила в 50 мл  $\text{CCl}_4$ . По охлаждении реакционной смеси образовавшийся осадок отделили, промыли  $\text{CCl}_4$  и высушили на воздухе. Выходы\* и аналитические данные полученных хлоридов (I—VII) приведены в табл. 1.

Гидролиз хлоридов (V—VII). К раствору 2 г соли в 20 мл 50% водного спирта при перемешивании прибавили 20 мл 10% раствора соды и оставили смесь на 2 часа. Образовавшийся осадок отделяли и кристаллизовали из спирта. Получали фосфораны, идентичные соответствующим ранее описанным фосфоранам [5]. Фильтрат упаривали до ~15 мл, фильтровали и подкисляли серной кислотой. Выпавшие осадки во всех случаях были идентифицированы как бензойная кислота.

*n* - Нитробензоилароилметилтрифенилфосфораны (VIII—XII). К кипящему раствору 0.02 г-мол. соответствующего АМТФ [5] в 40 мл бензола прибавляли в течение 20 минут раствор 0.01 г-мол. ХНБ в 20 мл бензола. Сразу же появлялся осадок. Смесь кипятили 10 минут, а затем после охлаждения осадок отделяли, промывали бензолом и кристаллизовали из смеси спирт—этилацетат. Полученные кристаллические вещества были идентичными ароилметилтрифенилфосфо-

нийхлоридам, полученным ранее [5]. Бензольный раствор и промывные бензольные жидкости упарили (под конец в вакууме водоструйного насоса). Во всех случаях сухие остатки очищали перекристаллизацией из спирта или этилацетата. Выходы, температуры плавления и аналитические данные полученных фосфоранов (VIII—XII) приведены в табл. 2.

### В ы в о д ы

Изучены реакции ряда ароилметилентрифенилфосфоранов с хлорангидридами уксусной, бензойной и *n*-нитробензойной кислот. Установлено, что с первыми двумя хлорангидридами образуются О-производные общей формулы  $[(C_6H_5)_3\dot{P}-CH=CH(COOR)]Cl^-$ ; с *n*-нитробензоилхлоридом происходит реакция переилидирования, в результате которой получают С-*n*-нитробензоилпроизводные фосфораны общей формулы  $(C_6H_5)_3P=C(COC_6H_4NO_2-n)-COAr$  и ароилметилтрифенилфосфонийхлориды.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] S. Trippett, D. M. Walker, J. Chem. Soc., 1959, 3874; 1961, 1260. — [2] H. J. Bestmann, Tetrahedron L., 1960, 7; H. J. Bestmann, H. Schulz, Ang. Ch., 72, 572 (1960); H. J. Bestmann, B. Arnason, Ber., 95, 1513 (1962); H. J. Bestmann, H. Hartung, Ang. Ch., 75, 297 (1963). — [3] G. Märkl, Ber., 94, 3005 (1961). — [4] N. Petraghini, M. M. Campos, Chem. Ind., 33, 1461 (1964). — [5] А. В. Домбровский, М. И. Шевчук, ЖОХ, 33, 1263 (1963); 34, 916 (1964). — [6] Л. Д. Бергельсон, В. А. Вавер, Л. И. Барсуков, М. М. Шемякин, ДАН СССР, 143, 111 (1962); Л. Д. Бергельсон, Э. В. Дятловская, М. М. Шемякин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 2003. — [7] А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Н. Н. Верещагина, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 63; А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, ДАН СССР, 59, 707 (1948); А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, З. М. Туманова, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 601. — [8] М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Т. А. Мелентьева, А. В. Домбровский, М. И. Шевчук, Теорет. и экспер. хим., 1, 265 (1965). — [9] Ник. А. Несмеянов, В. М. Новиков, ДАН СССР, 162, 350 (1965). — [10] Л. А. Яновская, Усп. хим., 30, 813 (1961).

Поступило в Редакцию  
25 июня 1965 г.  
ЖОХ, т. 36, в. 8

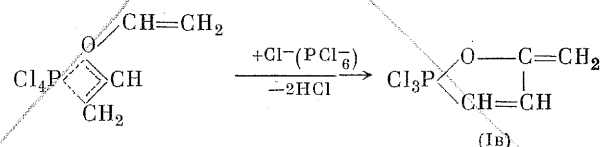
Черновицкий государственный  
университет

УДК 547.37+547.3+1.2+546.185'137

### О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЯТИХЛОРИСТОГО ФОСФОРА С ДИВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ

В. С. Цивунин, С. В. Фридланд, Т. В. Зыкова,  
Г. Х. Камай

В предыдущем сообщении о некоторых результатах реакции взаимодействия пятихлористого фосфора с дивиниловым эфиром [1] нами была допущена вероятность образования циклического переходного комплекса с последующей одновременной стабилизацией его по углеродному и кислородному атомам дивинилового эфира с образованием промежуточного 2,2,2-трихлор-1-окса-2-фосфолен-3-метилена-5 (I) по схеме



В настоящей работе нами сообщаются результаты по выделению этого продукта (I) и его идентификация.