

40° в течение 1 часа, после чего летучие продукты удалялись в токе инертного газа. Получено 15.12 г дибутилди(оксиметил)фосфонийиодида.

К полученному продукту прилили 14.0 г триэтиламина и смесь выдерживали при комнатной температуре 6 часов. Осадок иодистоводородной соли триэтиламина отфильтровали и после удаления в вакууме избытка триэтиламина получили 6.96 г сырого дибутил(оксиметил)фосфина. Бесцветная жидкость, растворимая в эфире, бензоле, хлороформе. Т. кип. 80—81° (1.5 мм), n_D^{20} 1.4835, d_4^{20} 0.9150, MR_D 54.98; выч. 55.52. Найдено %: P 16.9, 17.1. $C_8H_{21}OP$. Вычислено % P 17.5.

Попытка получения трибутилфосфина. Из 3.52 г дибутил(оксиметил)фосфина и 3.68 г иодистого бутила в 20 мл метанола по вышеописанной методике при выдержке в течение 2 часов при комнатной температуре получили 7.19 г 100% трибутил(оксиметил)фосфонийиодида в виде желтоватого масла. К продукту прилили 6.06 г триэтиламина. При 6-часовом перемешивании при 60° образования иодистоводородной соли триэтиламина не наблюдалось.

Окисление алкилди(оксиметил)фосфинов. Алкилди(оксиметил)фосфин обрабатывали при охлаждении до 0° 6% перекисью водорода. Затем реакционную массу упаривали в вакууме. Получены окиси соответствующих алкилди(оксиметил)фосфинов в виде маслообразных продуктов, не перегоняющихся в вакууме при остаточном давлении порядка 1 мм, растворимых в воде и спиртах, не растворимых в бензоле и эфире.

Выводы

1. При обработке три(оксиметил)фосфина иодистыми алкилами с последующим разложением образующегося фосфониевого производного триэтиламином образуются алкилди(оксиметил)фосфины, способные к перегонке в вакууме.

2. Получены в чистом виде и охарактеризованы метил-, этил-, пропил- и бутилди(оксиметил)фосфины и дибутил(оксиметил)фосфин.

3. Получены окиси метил-, этил-, пропил- и бутилди(оксиметил)фосфина.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. Н. Гринштейн, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, ДАН СССР, 189, 1395 (1961). — [2] К. А. Петров, В. А. Паршина, ЖОХ, 31, 2729 (1961). — [3] К. А. Петров, В. А. Паршина, В. А. Гайдамак, ЖОХ, 31, 3411 (1961). — [4] К. А. Петров, В. А. Паршина, ЖОХ, 31,

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ

т. XXXVII, вып. 10, 1967.

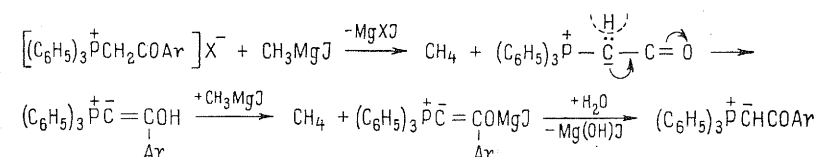
УДК 547.558.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО ВОДОРОДА В ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЯХ И НЕКОТОРЫХ ФОСФОРАНАХ ПО ТЕРЕНТЬЕВУ (РЕАКТИВОМ ЧУГАЕВА)

А. В. Домбровский, В. Н. Листван

В ряде работ [1] описано получение и свойства фосфониевых солей $[(C_6H_5)_3PCH_2COAg]X^-$ ($X=Cl, Br, J$) и ароилметилентрифенилфосфоранов (АМТФ) общей формулы $(C_6H_5)_3P=CH-CO-Ag$, которые представляют интерес в первую очередь как компоненты в реакции Виттига [2].

В настоящей работе мы изучили неописанную реакцию названных фосфорорганических соединений с метилмагниййодидом в условиях метода определения активного водорода [3]. Известно, что при взаимодействии с нуклеофильными реагентами (фениллитий, гидрид натрия, алкоголяты щелочных металлов, щелочи, растворы соды и др.) галогенфосфониевые соли легко дегидрогалогенируются, превращаясь в фосфораны [1, 2]. Можно было ожидать, что и в случае взаимодействия этих солей с CH_3MgJ будет происходить аналогичное отщепление галоидоводорода и выделение метана. Опыты показали, что фосфониевые соли $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2\text{COAr}]\text{X}^-$ (I—IV) (см. таблицу), действительно, энергично реагируют с эфирным раствором магниййодметила. Однако при избытке последнего выделяется не один, а два эквивалента метана. Несомненно, первый эквивалент метана получается в результате взаимодействия CH_3MgJ с отщепившимся молекул галогеноводорода от фосфониевой соли. Второй эквивалент метана, очевидно, образуется вследствие взаимодействия второй молекулы магниййодметила с гидроксильной группой енольной формы образовавшейся молекулы АМТФ. Подобного рода енолизация кетонной формы АМТФ, протекающая с переносом реакционного центра с илидного С-атома на карбонильный О-атом, описана в работах [4]. Выделить продукт реакции магниййодметила с АМТФ не удается, однако при обработке его водой или спиртом снова получается исходный АМТФ. Сказанное может быть изображено в виде следующей схемы:



Аналогичным образом реагируют с выделением двух эквивалентов метана с магниййодметилом карбометокси- и карбоэтоксиметилентрифенилфосфонийбромиды (V) и (VI).

Приведенная схема реакций подтверждается полученными нами данными при изучении взаимодействия магниййодметила с фосфонийгалогенидами, не содержащими карбонильной группы, или с фосфоранами, не содержащими водородного атома при илидном С-атоме в α -положении к карбонильной группе. Так, при реакции эфирного раствора магниййодметила с фосфонийгалогенидами (VII—XI) выделялся только один эквивалент метана; выделение метана не наблюдалось даже после длительного нагревания фосфоранов (XII) и (XIII) с реактивом Гриньяра. Фосфораны (XIV—XX) реагировали с CH_3MgJ с выделением только одного эквивалента метана, причем для большинства из них реакция заканчивалась за 35—40 минут.

Таким образом, полученные данные по определению активного водорода в изученных нами фосфорорганических соединениях показывают, что с помощью реактива Чугаева по методу А. П. Терентьева можно производить количественные определения фосфониевых солей, а также фосфоранов, содержащих атомы водорода при илидном углероде, находящемся в α -положении к карбонильной группе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение активных атомов водорода в соединениях (I—XX) проводили по единообразной методике [3]. В боковой отросток реакционного сосуда вносили точную навеску вещества (50—100 мг), а в колбочку — 20—25 мл заранее приготовленного и сохраняющегося в запаянных ампулках эфирного раствора магниййодметила, взятого в 4—5-кратном избытке. После смешения реагентов колбочку осторожно нагревали на водяной бане (в стакане с теплой водой) до легкого кипения эфира. Время реакции зависит от природы вещества. С фосфониевыми солями (I—VI) и (IX) реакция

заканчивалась за 20—25 минут, а с веществами (VII), (VIII), (X), (XI) и (XIV—XVIII) — за 40—50 минут. Для окончания реакции с фосфоранами (XIX) и (XX) требовалось нагревание 70—75 минут. Измерение

Определение активных атомов водорода в галогенфосфониевых солях и фосфоранах

№ соединения	Формула	Навеска вещества (в мг)	Объем CH_4 при нормальных условиях (в мл)	Число активных H-атомов
I	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5]\text{Br}^-$	66.4, 62.8	6.24, 5.61	1.94, 1.84
II	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5]\text{J}^-$	52.6, 30.8	4.54, 2.71	1.96, 2.00
III	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}-n]\text{J}^-$	91.4, 82.8	8.21, 6.46	2.18, 1.79
IV	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]\text{Cl}^-$	66.2, 69.6	6.65, 7.17	1.90, 1.85
V	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2\text{COOCH}_3]\text{Br}^-$	82.7, 76.3	8.56, 8.19	1.92, 1.99
VI	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]\text{Br}^-$	71.9, 81.2	7.17, 7.36	1.91, 1.74
VII	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}^-$	71.7, 83.0	3.42, 4.12	0.83, 0.86
VIII	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5]\text{J}^-$	81.8, 63.0	4.92, 3.04	1.12, 0.91
IX	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5]\text{Br}^-$	77.2, 85.6	3.85, 4.55	1.06, 1.13
X	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}=\text{C}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}^-$	96.8, 93.8	3.78, 3.48	0.91, 0.86
XI	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}=\text{C}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-n]\text{Cl}^-$	83.2, 71.6	4.04, 3.18	1.16, 1.09
XII	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5$	68.8, 56.2	—	—
XIII	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-n$	72.3, 67.8	—	—
XIV	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$	92.6, 98.8	5.27, 5.05	0.97, 0.89
XV	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-n$	73.6, 60.4	4.76, 3.23	1.14, 0.94
XVI	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{Cl}-n$	52.6, 70.8	2.85, 4.15	1.00, 1.09
XVII	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCO}-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$	92.3, 96.4	4.18, 5.17	0.78, 0.93
XVIII	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOC}_{10}\text{H}_7-\beta$	71.3, 85.8	4.02, 4.29	1.06, 0.96
XIX	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOOCH}_3$	96.4, 80.2	7.23, 6.17	1.12, 1.15
XX	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	85.3, 86.2	5.08, 4.99	0.93, 0.90

объема выделившегося метана и вычисление числа активных атомов водорода производили по методике [3]. Навески веществ, данные измерений и число активных атомов водорода приведены в таблице.

После определения активных атомов водорода в фосфоранах (XIV—XVIII) реакционную смесь обрабатывали разбавленной соляной кислотой (1—2 мл). Образовавшиеся осадки извлекали бензолом, после удаления растворителя твердые остатки кристаллизовали из спирта и идентифицировали как фосфораны (XIV—XVIII) [1].

Выводы

Установлено, что фосфониевые соли легко дегидрогалогенируются, выделяя 1 эквивалент метана; фосфораны, содержащие водородные атомы при илидном углеродном атоме, находящемся в α -положении к карбонильной группе, также реагируют с CH_3MgJ и выделяют 1 эквивалент метана. Реакция может быть использована для количественного определения галогенфосфониевых солей и ацилфосфоранов.

[1] А. В. Домбровский, М. И. Шевчук, ЖОХ, 33, 1263 (1963); 34, 916 (1964); А. А. Григоренко, М. И. Шевчук, А. В. Домбровский, ЖОХ, 36, 506 (1966); А. В. Домбровский, В. Н. Листван, А. А. Григоренко, М. И. Шевчук, ЖОХ, 36, 1421 (1966). — [2] Г. Виттиг, Усп. хим., 26, 1141 (1957); Л. А. Яновская, Усп. хим., 30, 813 (1961). — [3] А. П. Терентьев, А. И. Киреева, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 172. — [4] М. И. Кабачник, Т. А. Матрюкова, Т. А. Мелентьева, А. В. Домбровский, М. И. Шевчук, ТхЭХ, 1965, 265; A. J. Speziale, K. Ratts, J. Am. Chem. Soc., 85, 2790 (1963).

Поступило в Редакцию
24 октября 1966 г.
ЖОХ, т. 37, в. 10

Черновицкий государственный
университет

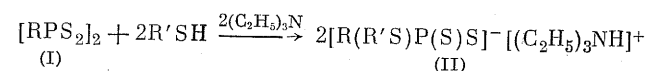
УДК 547.26'118

СУЛЬФИДЫ АЛКИЛТИОНОФОСФИНОВ

VII. СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ АЛКИЛТРИТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

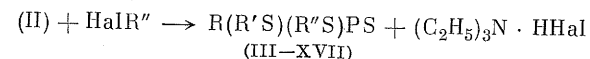
О. Н. Гришина, Л. М. Косова

Продолжая изучение химических свойств сульфидов алкилтионофосфинов [1], мы провели исследование реакции сульфидов бутил- и циклогексилтионофосфинов (I) с меркаптанами. По аналогии с реакцией сульфидов с алифатическими спиртами можно было ожидать образования кислых эфиров алкилтрифосфиновых кислот. Однако при обычных условиях взаимодействия сульфидов с меркаптанами не наблюдалось. Оказалось, что эта реакция катализируется третичными аминами. Добавление к реакционной смеси, состоящей из сульфида и меркаптана, эквимольного количества триэтиламина приводит к образованию аммонийной соли кислого эфира алкилтрифосфиновой кислоты (II).



Выделить свободные кислые эфиры подкислением солей не удастся, что, по-видимому, связано с нестабильностью кислых эфиров. Такое предположение согласуется с литературными данными [2] относительно трифосфиновых кислот, которые, являясь нестабильными, отщепляют сероводород, переходя при этом в дитио- и монофосфиновые кислоты. При подкислении солей нами также наблюдалось выделение сероводорода. Сами же соли представляют собой вполне устойчивые соединения.

С целью получения смешанных эфиров алкилтрифосфиновых кислот была исследована способность солей вступать в реакции с галоидными алкилами. Синтез этих соединений представляет, на наш взгляд, определенный интерес, связанный с изучением их физиологической активности. Реакции образования эфиров протекают аналогично реакциям образования смешанных эфиров алкилдитиофосфиновых кислот [3] по схеме



Эфиры образуются с хорошими выходами в виде жидкостей, перегоняющихся в высоком вакууме и устойчивых при хранении. Те из соединений, которые не перегоняются в вакууме без разложения, очищались кипячением с углем в спирте. После удаления угля и охлаждения спирт отделялся декантацией и удалялся в вакууме. Остаток анализировался. Константы эфиров приведены в таблице.