

уравнению Аррениуса $k = A_{\text{exp}}(-E/RT)$. Значения энтропии активации для 25° вычислены по уравнению

$$k = e \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta s^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Синтезированный нами диизобутил-S-метилтиолфосфат очень плохо растворим в воде, что не позволило исследовать кинетику гидролиза этого эфира в условиях нашего эксперимента.

В ы в о д ы

1. Определены константы скорости щелочного гидролиза тиолфосфатов типа $\text{CH}_3\text{SP}(\text{O})(\text{OR})_2$ в водной среде при 25—98° и вычислены параметры уравнения Аррениуса. Скорость реакции резко уменьшается при изменении R от CH_3 к C_2H_5 и далее, к изо- C_3H_7 , что связано с ростом энергии активации в этом ряду. Для эфиров с $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, н.- C_3H_7 и н.- C_4H_9 константы скорости мало отличаются.

2. Имеется корреляция констант скорости для исследованных соединений с константами скорости щелочного гидролиза диалкил-n-нитрофенилфосфатов, имеющих соответствующие заместители у фосфора.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Г. Шрадер. Новые фосфорорганические инсектициды, изд. «Мир», М. (1965). — [2] R. F. Hudson, L. Keay, J. Chem. Soc., 1956, 3269. — [3] D. F. Heath, J. Chem. Soc., 1956, 3796. — [4] E. M. Thain, J. Chem. Soc., 1957, 4694. — [5] S. Akerfeldt, Acta Chem. Scand, 17, 319 (1963). — [6] D. C. Dittmer, O. V. Ramsay, R. E. Spalding, J. Org. Ch., 28, 1273 (1963). — [7] К. А. Аникиенко, Т. Р. Скрипач, Н. П. Родионова, М. К. Баранов, Кинетика и катализ, 6, 196 (1965). — [8] L. Ginjaar, M. S. Vel, Rec. trav. chim., 77, 956 (1958). — [9] R. W. Barnard, C. A. Vinton, D. R. Llewellyn, C. A. Vernon, W. A. Welch, J. Chem. Soc., 1961, 2670. — [10] М. И. Кабачник. Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, М., 24 (1962). — [11] В. А. Пальм, Тр. конф. по проблемам применен. коррел. уравн. в орг. химии, Тарту, 3 (1962). — [12] J. R. Cox, O. V. Ramsay, Chem. Revs., 64, 317 (1964). — [13] Н. А. Лошадкин, в кн. Р. О'Брайн. Токсичные эфиры кислот фосфора, изд. «Мир», М. (1964). — [14] G. Hilgetag, H. Teichmann, J. pr. Ch., [4], 8, 124 (1959). — [15] М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Мастрюкова, ЖОХ, 25, 684 (1955). — [16] G. Schrader, Ch. A., 58, 11276 (1963). — [17] В. Е. Бельский, М. В. Ефремова, И. М. Шермергорн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 923.

Поступило в Редакцию
22 января 1968 г.
ЖОХ, т. 39, в. 1

Институт органической
и физической химии
имени А. Е. Арбузова
Академии наук СССР
Казань

УДК 547.341

К РЕАКЦИИ АРОИЛМЕТИЛЕНТРИФЕНИЛФОСФОРАНОВ С ХЛОРАНГИДРИДАМИ КИСЛОТ

В. Н. Листван, А. В. Домбровский

Было показано [1], что ацетил- и бензоилхлорид с ароилметилентрифенилфосфоранами (АМТФ) образуют продукты О-ацилирования, а n-нитробензоилхлорид в кипящем бензоле с теми же АМТФ вступает в реакцию переилидирования, давая С-ацилпроизводные. Представляло интерес выяснить причины такого различия в направлении реакции тем более, что в литературе существуют противоречивые данные о реакции ацилфосфоранов с хлорангидридами кислот [2, 3].

В этом сообщении приводятся полученные нами данные о взаимодействии хлорангидридов уксусной, пропионовой, хлор- и трихлоруксусной кислот, а также хлористого бензоила с рядом ранее полученных АМТФ [4]. Оказалось, что на холоду (не выше комнатной температуры) названные хлорангидриды, кроме бензоилхлорида, с большей или меньшей легкостью образуют с АМТФ в соответствии с ранее предложенной схемой [1] гигроскопические соли (хлориды) О-ацильной структуры $[\text{ArC}(\text{OCOR})=\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}^-$. Последние легко гидролизуются разбавленной щелочью на исходные АМТФ и соли кислот, соответствующих взятым в реакцию хлорангидридам. Если же вести реакцию с теми же АМТФ и хлорангидридами кислот при нагревании (60—80°), то продуктами реакции являются С-ацилированные фосфораны (I—XV, см. таблицу) и хлориды ароилметилентрифенилфосфония или хлоргидраты (ХГ) АМТФ. Следует отметить, что $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ при нагревании с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ не образуют С-ацилированных фосфоранов, в то время как на холоду эти хлорангидриды и фосфораны дают О-ацилированные хлориды. По-видимому, это явление следует объяснить тем, что названные АМТФ обладают меньшей реакционной способностью по сравнению с АМТФ, в бензольном ядре бензоильной группы которых находятся электронодонорные заместители, а также разложением первоначально образующихся О-ацилированных солей. Из литературных данных [2] известно, что О-ацилированные хлориды АМТФ при нагревании разлагаются с образованием ХГ АМТФ и, по-видимому, соединений кетеной природы.

С-Ацилированные фосфораны $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{COR})\text{COC}_6\text{H}_4\text{R}'$ -n

№ соединения	R	R'	Выход (в %)	Т. пл.	Найдено %	Формула	Вычислено %
I	CH_3	CH_3	45	210—211°	P 7.22, 7.38	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$	7.10
II	CH_3	CH_3O	70	195—196°*	P 6.98, 7.13	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{P}$	6.85
III	C_6H_5	CH_3O	20	176—177	P 6.52, 6.39	$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$	6.64
IV	ClCH_2	H	62	190**	Cl 7.95, 8.05	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ClO}_2\text{P}$	7.76
V	ClCH_2	CH_3	51	140**	Cl 7.28, 7.41	$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{ClO}_2\text{P}$	7.53
VI	ClCH_2	CH_3O	66	150**	Cl 7.67, 7.55	$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{ClO}_3\text{P}$	7.28
VII	ClCH_2	Cl	65	210**	Cl 14.3, 14.6	$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$	14.4
VIII	CCl_3	H	69	170**	Cl 20.7, 20.6	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{P}$	20.2
IX	CCl_3	CH_3	69	158**	Cl 20.1, 20.4	$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{P}$	19.7
X	CCl_3	CH_3O	72	174**	Cl 19.4, 19.6	$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{P}$	19.1
XI	CCl_3	Cl	80	160**	Cl 25.7, 26.0	$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{P}$	25.3
XII	C_6H_5	H	51	187—188***	P 6.44, 6.58	$\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$	6.40
XIII	C_6H_5	CH_3	60	172—173	P 6.01, 5.94	$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$	6.22
XIV	C_6H_5	CH_3O	63	182—183	P 5.96, 5.71	$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$	6.02
XV	C_6H_5	Cl	23	166—167	Cl 6.52, 6.37	$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{ClO}_2\text{P}$	6.83

Хлористый бензоил с АМТФ при непродолжительном нагревании первоначально образует О-ацилированные соли $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}=\text{C}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{Ar}]\text{Cl}^-$ [1], которые при более длительном нагревании также превращаются в С-ацилированные фосфораны (XII—XV) и соответствующие ХГ. При нагревании ранее полученного хлорида β-бензоат-β-фенилтрифенилфосфония с бензоил- или n-хлорбензоилметилентрифенилфосфораном получают С-ацилированные фосфораны (XII) и (XV).

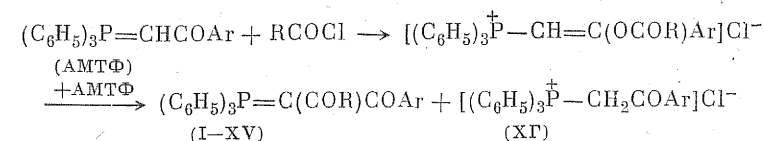
Таким образом, не без основания можно считать, что при взаимодействии АМТФ с хлорангидридами кислот первоначально образуются хлориды О-ацилпроизводных, которые при нагревании взаимодействуют

* Т. пл. 193—195° [2].

** Вещества плавятся с разложением.

*** Т. пл. 191—192° [2].

со второй молекулой АМТФ, давая С-ацилированные фосфораны и хлоргидраты АМТФ. Сказанное может быть изображено схемой



В связи с этим для получения максимальных выходов С-ацилированных фосфоранов в реакцию необходимо брать АМТФ и хлорангидриды кислот в соотношении 2 : 1. Выделяющиеся при этом ХГ при обработке щелочными реагентами легко превращаются в АМТФ [4], которые снова могут быть использованы в органическом синтезе, например в той же реакции с хлорангидридами кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ароил-α-ацилметилентрифенилфосфораны (I—XV). При получении фосфоранов (I—III) и (XII—XV) к кипящему раствору 5 ммол. соответствующего АМТФ в 30 мл безводного бензола добавляли по каплям в течение 2—3 часов раствор 2.5 ммол. хлорангидрида кислоты в 10 мл бензола. При этом сразу же появлялся осадок. После прибавления хлорангидрида смесь кипятили 1—2 часа и охлаждали до комнатной температуры. Осадок ХГ фильтровали и промывали бензолом. Из объединенных фильтрата и промывных жидкостей отгоняли бензол и остаток кристаллизовали из спирта или этилацетата.

Аналогичным образом получали фосфораны (IV—XI), но реакцию в этом случае вели при 55—60°, а хлорангидрид прибавляли за 25—30 минут. После отделения осадка ХГ бензольный раствор упаривали при комнатной температуре в токе воздуха. Остаток растривали с 5—10 мл спирта (маслообразные остатки при этом затвердевали). Кристаллическую массу отфильтровывали и очищали кристаллизацией из этилацетата, избегая при этом длительного нагревания. Дополнительные количества веществ (IV—XI) можно получить, добавляя к фильтрату петролейный эфир. Фосфораны (IV—XI) легко разлагаются при нагревании и их температуры плавления зависят от скорости нагрева.

Взаимодействие β-бензоат-β-фенилвинилтрифенилфосфоний хлорида с бензоил- и n-хлорбензоилметилентрифенилфосфораном. 6 ммол. хлорида и 5 ммол. соответствующего АМТФ кипятили в смеси 40 мл безводного бензола и 10 мл хлороформа в течение 4—5 дней. Затем растворители отгоняли до половинного объема и после охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывали и промывали бензолом. После отгонки растворителей из объединенного фильтрата и промывных жидкостей остаток кристаллизовали из этилацетата или спирта. В результате получили 1.7 г (70%) фосфорана (XII) и 1.4 г (55%) фосфорана (XV). Пробы смешения образцов фосфоранов, полученных по этому методу, с фосфоранами соответственно (XII) и (XV), полученными непосредственно из АМТФ и хлорангидридов кислот, депрессии температур плавления не давали. Пробы смешения с исходными АМТФ давали депрессию температуры плавления.

Выводы

Ароилметилентрифенилфосфораны с хлорангидридами кислот первоначально образуют хлориды О-ацилпроизводных, которые при нагревании взаимодействуют со второй молекулой фосфорана, давая С-ацилпроизводные фосфораны и хлориды ароилметилентрифенилфосфония. По этой реакции получено 15 С-ацилированных ароилметилентрифенилфосфоранов общей формулы $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{COR})\text{COAr}$.

ЛИТЕРАТУРА

[1] А. В. Домбровский, В. Н. Листван, А. А. Григоренко, М. И. Шевчук, ЖОХ, 36, 1421 (1966). — [2] P. A. Chopard, R. J. G. Seagle, F. H. Devitt, J. Org. Ch., 30, 1015 (1965). — [3] S. T. D. Gough, S. Trippett, J. Chem. Soc., 1962, 2333. — [4] А. В. Домбровский, М. И. Шевчук, ЖОХ, 33, 1263 (1963).

Поступило в Редакцию
29 января 1968 г.
ЖОХ, т. 39, в. 1

Черновицкий государственный
университет

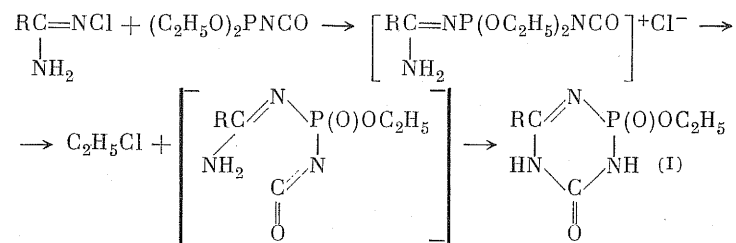
УДК 547.26'118

ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФАТРИАЗИНА

М. В. Колотило, А. Г. Магюша, Г. И. Деркач

Ранее было показано, что при взаимодействии соединений трехвалентного фосфора с N-хлорамидинами получают амидинофосфониевые соли, которые в зависимости от природы заместителей при фосфоре превращаются в фосфониламидины [1] или в фосфазосоединения [2-4].

Диэтиловый эфир изоцианатофосфористой кислоты (диэтилизоцианатофосфит) реагирует с N-хлорамидинами аналогично триалкилфосфитам с образованием моноэтилмоноизоцианатофосфониламидинов, которые очень неустойчивы и уже при 20—50° превращаются в производные фосфатриазина (I) (ср. [5]) (табл. 1).



Реакция проводится в бензоле, протекает с разогреванием (50—60°) и заканчивается в течение 10—20 минут.

ТАБЛИЦА 1
Производные фосфатриазина типа (I)

R	Выход (в %)	Т. пл.	Найдено % P	Формула	Вычислено % P
CHCl ₂	46	178° (разл.)	11.55	C ₅ H ₈ Cl ₂ N ₃ O ₃ P	11.91
CCl ₃	60	214—216	10.06	C ₅ H ₇ Cl ₃ N ₃ O ₃ P	10.52
C ₆ H ₅ *	86	236—238	—	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ P	—
n-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ **	90	234—236	11.17	C ₁₁ H ₁₄ N ₃ O ₃ P	11.59
n-BrC ₆ H ₄	87	240—242	N 12.70	C ₁₀ H ₁₁ BrN ₃ O ₃ P	N 12.69

Соединения (I) — бесцветные высокоплавкие кристаллические вещества, легко растворимые в спирте, трудно — в бензоле, эфире, петролейном эфире.

* Описан в работе [5].

** Найдено (эбулиоскопически в метаноле) M 237. Вычислено M 267.23.