

- [9] L. Maier, Helv. chim. acta, 51, 405 (1968).
 [10] A. D. Brown, G. M. Kosolapoff, J. Chem. Soc., C1968, 839.

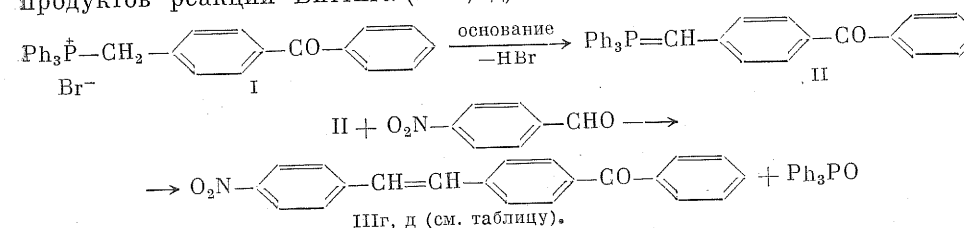
Поступило в Редакцию
 27 ноября 1979 г.
 ЖОХ, т. 50, в. 7

УДК 547.588.1+547.572

n-БЕНЗОФЕНОНИЛМЕТИЛЕНТРИФЕНИЛФОСФОРАН И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОФЕНОНА ПО РЕАКЦИИ ВИТТИГА

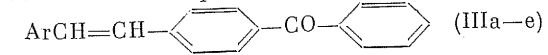
В. Н. Листван, С. В. Коваленко

Ранее одним из нас было опубликовано сообщение [1] о свойствах илида, полученного на основе *n*-метилбензофенона — *n*-бензофенонилметилентрифенилфосфорана (II). В этом сообщении упоминалось о том, что илид (II) взаимодействует с *n*-нитробензальдегидом с образованием продуктов реакции Виттига (IIIг, д).



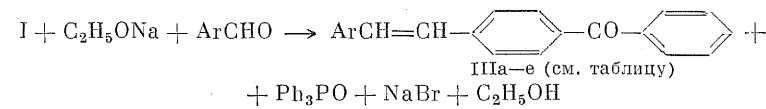
По поводу этого сообщения в статье [2] высказано сомнение в возможности получения нормальных продуктов реакции Виттига с илидом (II) и даже в возможности существования этого илида, а также (*n*-ацетилфенил)метилентрифенилфосфорана $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ (IV) хотя бы в растворе. К такому заключению авторы работы [2] приходят на том основании, что исследуемый ими бис-илид $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COCH}=\text{PPh}_3$ (V) «реагирует с альдегидами сложно» и продукт реакции Виттига — фосфорана (V) — им получить не удалось. Причину этого авторы данной работы видят в карбонильной группе, содержащейся в илиде (V). В той же работе отмечено, что и с фосфораном (IV) реакция Виттига идет неоднозначно, как считают эти авторы, вследствие того, что илидная группа реагирует не только с альдегидом, но и с карбонильной группой ацетила. В настоящем сообщении мы приводим дополнительные данные о существовании илида (II) в растворе, экспериментальные данные о его реакции с альдегидами, получение и характеристику продуктов реакции Виттига — 1-арил-2-(*n*-бензофенонил)этиленов (замещенных стирилбензофенонов) (IIIа—е).

Известно, что многие реакционноспособные илиды (I группа, см. работу [3]) окрашены. В том числе обладают окраской все арилиденфосфораны — «умеренные илиды» [4], с которыми нам пришлось работать (около 20 веществ типа $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHAr}$, где Ar — бензольные кольца с разнообразными заместителями, а также некоторые конденсированные ядра). По появлению и длительности сохранения окраски можно судить об образовании и времени существования этих илидов. Фосфоран (II) также обладает окраской (оранжевой). Появление этой окраски при действии на соответствующую фосфониевую соль оснований (алкоголятов, щелочи и в незначительной степени при действии более слабого основания триэтиламина) уже является свидетельством существования фосфорана (II).

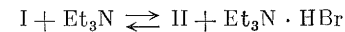


Причем, если в щелочной гомогенной спиртово-водной среде эта окраска исчезает в течение нескольких секунд вследствие гидролиза илидов, то в нейтральной, даже содержащей влагу гетерогенной среде она сохраняется значительно дольше. Например, если растворить фосфониевую соль (I) в хлороформе, взболтать с водным раствором щелочи, быстро отделить окрашенный хлороформный раствор и промыть его 2—3 раза дистиллированной водой, то в таком содержащем влагу хлороформе окраска фосфорана (II) полностью исчезает только через несколько часов. Если же к этому окрашенному раствору прибавить альдегид, то раствор обесцвечивается очень быстро (мгновенно, в течение нескольких секунд либо минут в зависимости от реакционной способности альдегида). В то же время в подобных условиях (в нейтральной гетерогенной среде, в содержащем влагу хлороформе) бензилидентрифенилфосфоран $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ существует всего несколько минут.

Реакция Виттига фосфорана (II) с альдегидами осуществляется легко при комнатной температуре. Мы проводили реакцию в безводном этаноле с использованием этилата натрия как акцептора протонов для превращения фосфониевой соли в фосфоран.



Использованы бензальдегид, *n*-нитробензальдегид, 2,4-дихлорбензальдегид и 3-пиридинальдегид. Можно применять в качестве основания триэтиламин вместо этилата натрия. Но в таком случае реакция идет долго, иногда в течение нескольких дней вследствие того, что образование фосфорана (II) из соли (I) при действии триэтиламина обратимо и равновесие сильно смещено влево.

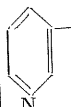


Это подтверждается тем, что при добавлении к раствору соли (I) триэтиламина появляется только очень слабая окраска фосфорана (II), которая значительно усиливается, если к этой смеси прибавить этилат натрия или щелочь. Все же с такими реакционноспособными альдегидами, как *n*-нитробензальдегид реакцию можно проводить и с использованием триэтиламина. Если оставить раствор соли (I), *n*-нитробензальдегида и триэтиламина в спирте, то через несколько часов появляется осадок продукта реакции Виттига (IIIг).

Непредельные производные бензофенона — 1-арил-2-(*n*-бензофенил)этилены (или стирилбензофеноны) (IIIa-e) (см. таблицу) — образуются в виде смеси цис- и транс-изомеров. В некоторых случаях мы разделяли эти изомеры, используя их различную растворимость. Например, продукты (IIIa) и (IIIб), полученные из бензальдегида, или соединения (IIIг) и (IIIд), полученные из *n*-нитробензальдегида, довольно сильно различаются один от другого по растворимости в спирте. Чистые транс-изомеры (IIIa) и (IIIг) выпадали в осадок из абсолютного спирта, а после некоторого разбавления фильтрата водой образуются осадки, состоящие главным образом из цис-изомеров (IIIб) и (IIIд), имеющих значительно более низкие температуры плавления, чем соединения (IIIa) и (IIIг). Их дополнительно очищали на колонке с оксидом алюминия, вымывая цис-изомер гексаном. Доказательством их цис-строения является то, что при кипячении с иодом в ксилоле они превращаются в более высокоплавкие изомеры (IIIa) и (IIIг), а также ИК спектры синтезированных соединений.

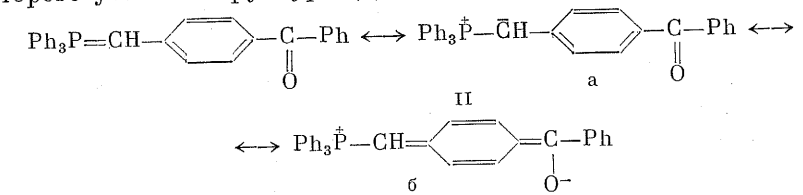
В других случаях образующуюся смесь геометрических изомеров превращали в транс-изомер кипячением с каталитическим количеством иода в ксилоле.

ИК спектры подтверждают строение соединений (IIIa-e). В спектрах содержатся полосы в области 1656—1665 cm^{-1} , соответствующие погло-

| № соединения | Ar | Изомер | Выход, % | Т. пл., °C | Найдено, % | Формула | Вычислено, % | ИК спектр, cm^{-1} | | |
|--------------|---|--------|----------|------------|-------------------|---|-------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| | | | | | | | | $\nu(\text{C}=\text{O})$ | $\nu(\text{C}=\text{C})$ | $\nu(\text{C}=\text{H})$ транс |
| IIIa | C_6H_5 | Транс | 29 | 148.5—149 | C 88.19 H 5.75 | $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$ | C 88.70 H 5.67 | 1656 | 1610 | 980 |
| IIIб | C_6H_5 | Цис | 36 | 73—74 | C 88.28 H 5.88 | $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$ | C 88.70 H 5.67 | 1665 | 1610 | — |
| IIIв | 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ | Транс | 85 | 127.5—128 | Cl 19.56 | $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}$ | Cl 20.07 | 1660 | 1610 | 970 |
| IIIг | 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ | Транс | 40 | 179—179.5 | N 4.21 | $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ | N 4.27 | 1658 | 1610 | 970 |
| IIIд | 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ | Цис | 45 | 115—116 | N 4.61 | $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ | N 4.27 | 1662 | 1610 | — |
| IIIе |  | Транс | 57 | 116 | N 5.29 | $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}$ | N 4.90 | 1660 | 1610 | 972 |

щению карбонильных групп в ароматических кетонах [5]. Полосы при 1610 cm^{-1} , содержащиеся во всех спектрах соединений (IIIa-e), соответствуют, по-видимому, C=C связям. В спектрах более высокоплавких изомеров продуктов реакции Виттига с бензальдегидом (IIIa) и *n*-нитробензальдегидом (IIIг), а также в спектрах веществ (IIIв) и (IIIе) имеются интенсивные полосы в области 970—980 cm^{-1} , подтверждающие их транс-строение [5], в то время как в спектрах более низкоплавких изомеров (IIIб) и (IIIд) нет заметного поглощения в области 950—990 cm^{-1} .

Таким образом, существование илида (II) в растворе в течение довольно длительного времени (несколько часов даже во влажном хлороформе) не вызывает сомнения. Реакция Виттига этого илида с альдегидами идет легко и без осложнений, чего в общем можно было ожидать. Вряд ли были основания опасаться того, что этой реакции будут мешать имеющиеся в молекулах илидов типа (II) карбонильные группы, так как кетоны вообще менее реакционноспособны, чем альдегиды, в том числе и в реакции Виттига. К тому же в фосфоранах типа (II) карбонильная группа еще более пассивирована из-за смещения отрицательного заряда с илидного атома углерода вследствие мезомерии: по-видимому, нельзя не учитывать некоторого участия структуры (б) в строении молекулы илида.



Это же можно сказать и о бис-илиде (V) [2], тем более что карбонильная группа в этом соединении непосредственно связана с илидным атомом углерода. Можно предположить несколько причин, по которым авторам работы [2] не удалось получить чистых продуктов его реакции с альдегидами. Это может быть недостаточная чистота исходной фосфониевой соли, которая получалась в растворе бензола. Этот растворитель не очень удобен для получения бисфосфониевых солей, так как фосфониевые соли нерастворимы в бензоле, выпадают в осадок сразу же при образовании. При этом может частично выпасть монофосфониевая соль, не успев прореагировать со второй молекулой трифенилфосфина. Авторы использовали в синтезе неочищенную фосфониевую соль, а очистка в этом случае как раз желательна, так как бисфосфониевая соль может быть загрязнена монофосфониевой солью, что потом приведет в реакции Виттига к образованию смеси продуктов. Во-вторых, даже незначительные следы влаги,

возможные в растворителе, в котором проводится реакция Виттига, могут также сильно осложнять картину, так как возможен частичный гидролиз по более активной фосфинметиленовой группе с образованием $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, который будет давать с альдегидом примесь соответствующего продукта. От этих примесей, по-видимому, трудно очистить основное вещество. Эта побочная реакция гидролиза в случае моноилидов часто не так опасна. Например, при использовании бензилдифенилфосфорана продуктом гидролиза был бы толуол, от которого легко очищаются продукты реакции Виттига, особенно с ароматическими альдегидами, так как образующиеся стильбены либо кристаллические вещества, либо обладают значительно более высокой температурой кипения, чем толуол (перегоняются в вакууме). Наконец, в ожидаемых продуктах реакции бис-илидов с альдегидами содержатся две двойные связи, поэтому может образоваться смесь геометрических изомеров (транс-транс, цис-транс и, возможно, небольшое количество цис-цис и транс-цис), что также затрудняет получение чистых индивидуальных веществ.

Если же получена чистая бисфосфониевая соль и использован совершенно безводный растворитель, то карбонильная группа бис-илида (V) вряд ли будет мешать нормальному течению его реакции с альдегидами. Это подтверждается и тем фактом, что в литературе описано много примеров успешного применения в реакции Виттига ацилметиленилфосфоранов $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOR}$, содержащих кетонную группу, непосредственно связанную с илидным углеродом.

Что касается фосфоранов $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}_2\text{COPh}$ (VI) и $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{COPh}$ (VII), подвергающихся внутримолекулярной реакции Виттига [6, 7], на что ссылаются авторы работы [2] в подтверждение своего предположения о невозможности существования илидов (II) и (IV) и их реакции с альдегидами, то здесь несколько иное положение. В фосфоранах (VI) и (VII) кетогруппы не дезактивированы вследствие смещения отрицательного заряда с илидного углерода, так как в большей степени изолированы от него одной или тремя группами CH_2 . Кроме того, внутримолекулярная реакция Виттига проводилась с ними при нагревании и, таким образом, не исключена возможность существования при комнатной температуре в течение некоторого времени и этих илидов. Возможно также, что илиды (VI) и (VII) легче реагировали бы с альдегидами, чем вступали во внутримолекулярную реакцию Виттига, если бы прибавлять основание в смесь соответствующих фосфониевых солей и альдегидов. В работах [6, 7] этот вопрос не затрагивался, их целью было проведение именно внутримолекулярной реакции Виттига для получения циклических алкенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1 - Фенил - 2 - (*n* - бензофенонил) этилены (IIIa) и (IIIб). 2.7 г *n*-бензофенонилметилтрифенилфосфонийбромид (I) и 0.6 г бензальдегида растворяют в 45 мл абсолютного спирта и прибавляют этилат натрия, полученный растворением 0.12 г натрия в 5 мл абсолютного спирта. При этом появляется оранжевая окраска образующегося фосфорана (II), которая исчезает в течение 1—2 мин вследствие его реакции с бензальдегидом. Через несколько минут начинается кристаллизация транс-изомера стирилбензофенона (IIIa) в виде бесцветных блестящих пластинок. Через несколько часов осадок фильтруют, кристаллизуют из CCl_4 ; т. пл. 148.5—149° С.

К спиртовому фильтрату после отделения транс-изомера прибавляют воду до устойчивого помутнения. Выпадает осадок цис-изомера (IIIб) с небольшой примесью транс-изомера (IIIа). Его фильтруют, сушат на воздухе, очищают на хроматографической колонке с оксидом алюминия, вымывая цис-изомер гексаном. Под конец вымывается небольшое количество транс-изомера. Растворитель удаляют, остаток кристаллизуют из гексана. Получен цис-изомер (IIIб) в виде бесцветных кристаллов

с т. пл. 73—74° С. При кипячении его в ксилоле со следами иода в течение 2 ч происходит изомеризация с образованием транс-изомера (IIIа), выпадающего в осадок после охлаждения раствора; осадок фильтруют, кристаллизуют из спирта или CCl_4 ; т. пл. 148.5—149° С.

Выходы, аналитические данные и данные ИК спектров синтезированных веществ указаны в таблице.

1 - (2,4 - Д и х л о р) - 2 - (*n* - бензофенонил) этилен (IIIв). Смесь 1.1 г фосфониевой соли (I), 0.35 г 2,4-дихлорбензальдегида, 20 мл абсолютного спирта и 1 мл триэтиламина оставляют в закрытой колбочке при комнатной температуре. Фосфониевая соль вначале растворяется не вся, но через несколько часов полностью переходит в раствор. Через 2 дня появляется небольшой осадок. Конец реакции определяют пробой со щелочью. В пробирку с 1—2 мл хлороформа или метилхлорида вносят 2—3 капли исследуемого раствора, прибавляют водной щелочи и встряхивают. Появление оранжевой или желтой окраски свидетельствует о наличии в растворе фосфониевой соли. Пробу можно проводить капельным методом на бумаге. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора щелочи и каплю реакционной смеси. Если при этом не появляется желтой окраски, то реакция Виттига окончена. С 2,4-дихлорбензальдегидом в присутствии триэтиламина реакция прошла за 3 дня. Выпавший частично транс-изомер (IIIв) фильтруют (т. пл. 127.5—128° С). К фильтрату прибавляют 10 мл воды и получают дополнительное количество осадка (смесь цис- и транс-изомера; т. пл. около 75° С). Его фильтруют, сушат на воздухе. Кипятят 0.5 г смеси в 2 мл нитробензола со следами иода в течение 1 ч. При этом смесь превращается в транс-изомер (IIIв), который выпадает в осадок после охлаждения раствора до комнатной температуры. Осадок фильтруют, промывают небольшим количеством спирта, кристаллизуют из гексана. Общий выход после изомеризации составляет 85%; т. пл. 127.5—128° С.

При применении этилата натрия реакция заканчивается в течение нескольких минут. Разбавляя спиртовый раствор водой, получают осадок продукта реакции Виттига.

1 - (*n* - Н и т р о ф е н и л) - 2 - (*n* - бензофенонил) этилены (IIIг) и (IIIд). Растворяют 1.1 г соли (I) и 0.32 г *n*-нитробензальдегида в 30 мл абсолютного спирта и прибавляют 1 мл триэтиламина. Раствор принимает слабую оранжевую окраску. Через 2—3 ч начинается кристаллизация желтого осадка чистого транс-изомера (IIIг). На следующий день осадок фильтруют, промывают небольшим количеством спирта. Для анализа кристаллизуют из тетрахлорметана (температура плавления при этом практически не меняется).

Для выделения цис-изомера спиртовый фильтрат разбавляют водой до устойчивого помутнения (15 мл). Выделившийся желтый осадок (IIIд) с незначительной примесью транс-изомера (IIIг) растворяют в небольшом количестве бензола (примесь транс-изомера не растворяется). Бензольный раствор либо упаривают, либо пропускают через колонку, заполненную оксидом алюминия с гексаном. Цис-изомер (IIIд) вымывают большим количеством гексана, растворитель упаривают и остаток кристаллизуют из гексана.

1 - (3 - П и р и д и л) - 2 - (*n* - бензофенонил) этилен (IIIе). Смесь 1.1 г соли (I), 0.25 г 3-пиридилальдегида, 20 мл абсолютного спирта и 1 мл триэтиламина (соль полностью растворяется только через несколько часов) оставляют при комнатной температуре. Через 2 дня капельная проба со щелочью (см. выше) дает отрицательный результат; реакция Виттига окончена. Прибавляют 30 мл воды, выделившийся маслообразный осадок отделяют, сушат в эксикаторе. При этом транс-изомер частично закристаллизовывается, а цис-изомер остается в виде масла. Смесь изомеризуется путем многочасового кипячения в ксилоле с каталитическим количеством иода; ксилол упаривают, остаток кристаллизуют из гексана.

Выводы

Доказано образование и существование в растворе *n*-бензофенонил-метилентрифенилфосфорана, содержащего в молекуле кетонную группу, отделенную от илидного углерода бензольным кольцом. Названный фосфоран легко вступает в реакцию с альдегидами и образует нормальные продукты реакции Виттига — непредельные производные бензофенона, получающиеся в виде смеси цис- и транс-изомеров. Некоторые из этих изомеров выделены в чистом виде.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. Н. Листван, ЖОХ, 45, 240 (1975).
- [2] Р. И. Юрченко, О. М. Войцеховская, ЖОХ, 47, 64 (1977).
- [3] Л. А. Яновская, Усп. хим., 30, 813 (1961).
- [4] M. Schlosser, K. F. Christmann, Lieb. Ann., 708, 1 (1967).
- [5] К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд. «Мир», 30, 51 (1965).
- [6] С. Е. Griffin, G. Witschard, J. Org. Chem., 27, 3334 (1962).
- [7] T. F. Vieber, E. H. Eisman, J. Org. Chem., 27, 678 (1962).

Поступило в Редакцию
17 декабря 1979 г.
ЖОХ, т. 50, в. 7

Житомирский педагогический
институт

УДК 547.341+547.26'118

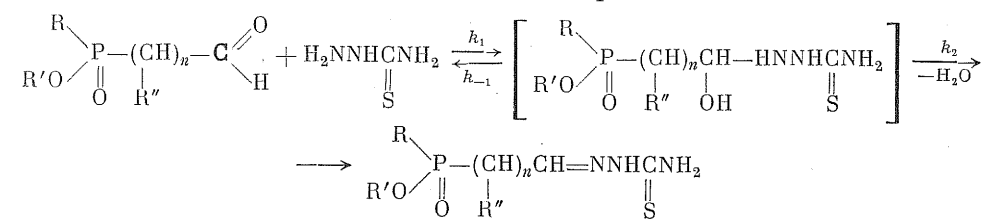
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И СТРУКТУРА ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XIX. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АЛЬДЕГИДОВ С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

*В. А. Павлов, Г. Б. Рязанцев, Б. Г. Лиорбер,
В. М. Федосеев, М. П. Соколов*

В продолжение работ по исследованию фосфорилированных альдегидов и их азотсодержащих производных [1] нами изучена кинетика реакции указанных альдегидов с тиосемикарбазидом с целью оценки влияния фосфорсодержащих заместителей на скорость реакции. В качестве объектов для кинетических исследований выбраны фосфорилированные уксусные и пропионовые альдегиды фосфонатного и фосфинатного строения в сравнении с нефосфорилированным пропионовым альдегидом. Кинетика реакции конденсации изучалась в водной среде методом тонкослойной радиохроматографии [2, 3] с использованием пластинок «Silufol UV-254». На пластинках наблюдалось четкое разделение исходных и конечного продуктов.

Известно, что конденсация альдегидов с гидразинами начинается с присоединения последних к оксогруппе с образованием гидразинкарбинола, который, отщепляя воду, дает гидразон [4, 5].



R, R' = Alk; R'' = H, CH₃; n = 1, 2.