

Ацилированные фосфораны $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Ar})-\text{COR}$ (V—XIX)

| № соединения | Выход, % | Т. пл. (с разл.), °С (растворитель) | ИК спектр ν , ° [$\nu(\text{C}=\text{O})$ в $\text{P}=\text{C}-\text{CO}$] | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | |
|--------------|----------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------|------|----------|------------------------------------------------------------|--------------|------|----------|--|
| | | | | С | Н | Cl, N, P | | С | Н | Cl, N, P | |
| V | 50 | 228 (CCl ₄ -гексан) | 1530—1540 б-г | 66.76 | 3.82 | Cl 12.21 | $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{P}$ | 67.38 | 3.89 | Cl 12.43 | |
| VI | 65 | 190—191 (этанол) | 1510 а, д | 70.93 | 4.10 | Р 5.66 | $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ | 70.33 | 4.24 | Р 5.67 | |
| VII | 62 | 192—193 е (этанол) | 1515 а, ж | 84.73 | 5.36 | Р 6.61 | $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{OP}$ | 84.19 | 5.52 | Р 6.78 | |
| VIII | 70 | 216 (этанол) | 1515 а, з | 75.26 | 4.81 | Р 6.42 | $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$ | 76.18 | 5.00 | Р 6.14 | |
| IX | 35 | 189—190 (этанол) | 1640 а, з | 79.51 | 5.95 | Cl 21.32 | $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$ | 80.99 | 5.74 | Cl 21.71 | |
| X | 46 | 189—190 (бензол-гексан) | 1540—1550 б, в, и | 61.03 | 3.56 | Р 6.08 | $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{P}$ | 60.67 | 3.39 | Р 6.23 | |
| XI | 60 | 194—195 (бензол) | 1515 б, к | 78.85 | 4.91 | Р 6.06 | $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ | 79.67 | 4.86 | Р 6.02 | |
| XII | 63 | 223 (этанол) | 1510 а | 84.42 | 5.48 | Р 5.97 | $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{OP}$ | 85.35 | 5.37 | Р 6.11 | |
| XIII | 70 | 205—206 (этанол) | 1525 б | 80.82 | 5.20 | Cl 6.65 | $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{ClO}_3\text{P}$ | 80.07 | 5.08 | Cl 6.39 | |
| XIV | 67 | 202—203 (бензол-гексан) | 1520 б, л, м | 78.20 | 5.08 | Н 2.36 | $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{P}$ | 79.02 | 4.90 | Н 2.47 | |
| XV | 50 | 210—211 (CCl ₄ -гексан) | 1520 б, н | 83.43 | 5.14 | Р 5.62 | $\text{C}_{39}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{P}$ | 83.55 | 5.03 | Р 5.52 | |
| XVI | 80 | 197—198 (этанол) | 1515 а, м, о | 74.65 | 4.96 | Н 6.73 | $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ | 75.59 | 4.88 | Н 6.78 | |
| XVII | 60 | 209—210 (CCl ₄ -гексан) | 1510 а | 80.92 | 5.61 | Р 5.26 | $\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ | 81.51 | 5.44 | Р 5.39 | |
| XVIII | 52 | 212—213 (CCl ₄ -гексан) | 1510 а | 80.53 | 4.78 | Р 5.28 | $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{P}$ | 79.86 | 4.69 | Р 5.15 | |
| XIX | 45 | (бензол-гексан) | 1520 а, м, п | 80.53 | 4.78 | | | | | | |

Примечание. а) В КВР. б) В вазелиновом масле. в) Маскируется полосой группы NO₂: г) $\nu(\text{NO}_2)$ 1370, ν_{as} 1540. л) $\nu_s(\text{NO}_2)$ 1325, ν_{as} 1540. о) Литературные данные: т. пл. 132—134 °С [1]. ж) $\nu(\text{C}=\text{O}$ в $\text{COOCH}_3)$ 1720, $\nu(\text{C}=\text{O}$ в $\text{COOCH}_2)$ 1720, $\nu(\text{C}=\text{O}$ в $\text{COOCH}_3)$ 1730, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1260. з) $\nu(\text{NO}_2)$ 1365. м) ν_{as} перекрывается полосой группы C=O. н) $\nu(\text{C}=\text{O}$ бензофенона) 1670. о) $\nu_s(\text{NO}_2)$ 1365. п) $\nu_s(\text{NO}_2)$ 1365. р) $\nu_s(\text{NO}_2)$ 1365. с) $\nu_s(\text{NO}_2)$ 1345.

хорошими выходами. Хлорангидриды с пониженной реакционной способностью не дают в этих условиях ацилированных фосфоранов. Это относится, в частности, к *o*-бромбензоилхлориду из-за пространственных затруднений, оказываемых атомом брома в орто-положении. При уменьшении скорости реакции хлорангидрида с илидом в большей степени идет конкурирующая реакция гидролиза последнего. Одновременно образующиеся в небольшом количестве ацилированные илиды вследствие наличия избытка хлорангидрида подвергаются вторичному ацилированию.

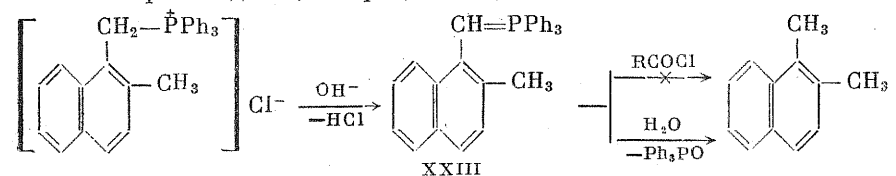
Хлорангидриды алифатических кислот в описанных условиях двухфазной системы также не дают ацилированных фосфоранов либо образуют их с незначительными выходами. Возможно, в некоторой степени это связано с большей растворимостью этих хлорангидридов в водной среде. Другой причиной может быть то, что соединения типа RCH_2COCl , содержащие в α -положении Н-атомы, при действии оснований могут отщеплять HCl с образованием кетенов. Возможны также процессы вторичного ацилирования. Однако хлормуравьиный эфир $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$, по своей природе относящийся к хлорангидридам, но уступающий им по реакционной способности, реагирует с арилендифосфоранами, особенно более стабильными из них, с образованием ацилированных продуктов (IX), хотя и с более низкими выходами.

Ангидриды карбоновых кислот, являющиеся менее активными ацилирующими агентами по сравнению с хлорангидридами и более пространственно затрудненными, не ацилируют фосфорилидов в двухфазной системе, содержащей водную щелочь. Естественно, что не могут быть использованы еще менее активные, чем ангидриды, ацилирующие средства.

Природа фосфониевой соли и фосфорилида

Как уже отмечалось, в описываемых условиях двухфазной системы можно успешно ацилировать «умеренные» илиды — арилметилтрифенилфосфораны (II), образующиеся из (арилфетил)трифенилфосфонийгалогенидов (III). Выходы повышаются при увеличении стабильности илидов (II), чему благоприятствуют электроноакцепторные заместители в ариленовой части молекулы илида.

Стерические факторы в молекулах илидов также затрудняют реакцию ацилирования. Примером может служить фосфоран (XXIII), илидный углерод которого связан с нафталиновым циклом в положении 1. В некоторой степени второе бензольное кольцо с одной стороны и метильная группа в положении 2 затрудняют доступ хлорангидрида к этому углероду. Поэтому реакция идет с малыми по размерам молекулами H₂O (или анионами OH⁻), действие которых к тому же направлено не на илидный углерод, а на более удаленный атом фосфора, и гидролиз фосфорана становится преобладающим процессом.



Если же группа CH₂ отсутствует, как в фосфоране [(II), Ar=1-нафтил], или она удалена от илидного углерода [(II)F Ar=4-метил-1-нафтил], то продукты ацилирования (VIII, XIV) образуются с хорошими выходами. Более слабое влияние оказывают атомы хлора, находящиеся в одном (Ar=2,4-Cl₂C₆H₃) или даже обоих орто-положениях (Ar=2,3,5,6-тетрахлор-4-метилфенил)бензильденной части молекулы [Синтез соединений (V, X)].

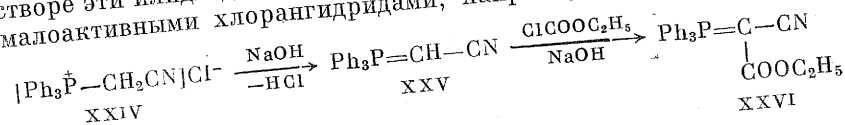
Не получены чистые продукты ацилирования с (9-антриметил)трифенилфосфониййодидом. Здесь сказываются и пространственные факторы

и большая основность (а значит, более трудное образование) соответствующего иллада вследствие пониженной ароматичности среднего цикла молекулы антрацена.

Ацилирование бензофенонилметилентрифенилфосфорана [(II), Ar= $=4\text{-PhCO}_2\text{C}_6\text{H}_4$] идет нормальным образом по илладному углероду. Не наблюдается переноса реакционного центра на карбонильный кислород, как это имеет место в случае α -ацилфосфоранов, в которых карбонильная группа непосредственно связана с илладным углеродом.

Очень реакционноспособные алкилиденфосфораны [(I), R=Alk] не могут быть проацилированы в данных условиях. Эти сильноосновные соединения с трудом образуются из соответствующих фосфониевых солей при действии щелочи (так, при проведении реакции Виттига требуется много часовое, иногда многодневное перемешивание). В таких условиях хлорангидрид долго пребывать не может, в основном идет его гидролиз.

Напротив, алкилиденфосфораны, стабилизированные электроноакцепторными группами, как алкоксикарбонилметилентрифенилфосфоран (XXV), или образующийся из соли (XXIV) цианметилентрифенилфосфоран, легко реагируют с хлорангидридами в двухфазной системе с образованием ацилированных фосфоранов. Благодаря большей стабильности соединений типа (XXV) и возможности более длительного существования их в растворе эти иллады дают с хорошими выходами продукты ацилирования и с малоактивными хлорангидридами, например хлоругольным эфиром.



Аналогично идет реакция с бензоилхлоридом и другими ароматическими хлорангидридами, в том числе *o*-бромбензоилхлоридом.

Условия проведения реакций

Реакции идут при комнатной температуре, умеренном перемешивании раствора фосфониевой соли в CH_2Cl_2 с 50%-ным раствором NaOH и постепенном прибавлении хлорангидрида в течение 10—15 мин. Некоторое снижение температуры (до 10—15 °C) увеличивает выход продукта реакции. В большинстве случаев метиленхлорид можно также заменить хлороформом. Следует довольно строго придерживаться этих условий, так как при их изменении могут преобладать побочные процессы. Если хлорангидрид прибавлять слишком медленно, то в его отсутствие значительная часть фосфорана (II) гидролизуется, что приводит к снижению выхода продукта реакции. Лишь в случае фосфоранов, арилиденовая часть которых содержит электроноакцепторные заместители, например циклы антрацена [22], увеличивающие стабильность этих соединений, хлорангидрид можно прибавлять медленнее. При работе с такими фосфоранами допустим также некоторый избыток хлорангидрида. Для более активных илладов следует избегать наличия в реакционной смеси избытка реагента (исключение — хлорформиаты) ввиду возможности вторичного ацилирования с образованием неопределенных сложных эфиров, что является предметом отдельного сообщения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений (V, X, XII, XIV—XVI) сняты в вазелиновом масле на спектрофотометре UR-10, соединений (VI, VIII, IX, XI, XIII, XVII, XIX) в KBr на приборе PUE Unicam SP3-300, диарилалкинов (XX—XXII) в CH_2Cl_2 (Specord 75-IR).

Арил(ацил)метилентрифенилфосфораны (V—XIX). Растворяли 0.01 моля фосфониевой соли (III) в 30 мл CH_2Cl_2 ,

приливали 5—10 мл 50 %-ного водного раствора NaOH, включали мешалку и тотчас же начинали добавлять по каплям раствор 0.01 моля хлорангидрида в 10 мл метиленхлорида, прибавление которого при умеренном перемешивании вели в течение 10—15 мин. После прибавления всего хлорангидрида перемешивание продолжали еще в течение 10 мин, под конец разбавляли смесь водой, перемешивали. Получившийся таким образом разбавленный раствор щелочи всплывает вверх. Органический слой отделяли, растворитель удаляли, остаток после высушивания кристаллизовали. Выходы, аналитические, спектральные данные и растворители для кристаллизации соединений (V—XIX) указаны в таблице.

Этоксикарбонил(циан)метилентрифенилфосфоран (XXVI) получали аналогично из цианметилтрифенилфосфонийхлорида (XXIV) и этилхлорформиата. После удаления CH_2Cl_2 остаток кристаллизовали из смеси этанол—вода (3 : 1). Бесцветное вещество, выход 60 %, т. пл. 205 °C (литературные данные [23]: т. пл. 204—205 °C). ИК спектр (в CH_2Cl_2), cm^{-1} : 2175 о с ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1640 о с ($\text{C}=\text{O}$).

1 - (4 - Метоксикарбонилфенил) - 2 - (2 - фурил)этин (XX). Нагревали 2 ммоль 4-метоксикарбонилфенил(2-фуроил)метилентрифенилфосфорана (VIII) до плавления и выдерживали при температуре 200—210 °C в течение 30 мин. Охлажденный плав кристаллизовали из этанола. Получили бесцветное вещество (XX), выход 95 %, т. пл. 98 °C. ИК спектр cm^{-1} : 2200 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1260—1280 ($\text{C}-\text{O}$). Найдено, %: C 73.78, 73.92; H 4.20, 4.41. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 74.33; H 4.46.

1 - (4 - Метил - 1 - нафтил) - 2 - (4 - хлорфенил)этин (XXI) получен аналогично веществу (XX) из фосфорана (XIV) в виде блестящих иголок с т. пл. 106 °C (из этанола). Выход 90 %. ИК спектр cm^{-1} : 2200 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Найдено, %: Cl 12.47, 12.68. $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{Cl}$. Вычислено, %: Cl 12.81.

1 - (4 - Бензоилфенил) - 2 - фенилэтин (XXII) получен из фосфорана (XVI) с выходом 85 %, т. пл. 117 °C (этанол : вода, 3 : 1). При необходимости повторная кристаллизация из петролейного эфира. ИК спектр cm^{-1} : 2210 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1655 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 88.73, 89.02; H 4.92, 5.23. $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено, %: C 89.33, H 5.00.

(4 - Метоксикарбонилбензил)трифенилфосфонийбромид [(III), Ar= $4\text{-CH}_3\text{OOC}_6\text{H}_4$, X=Br]. Метилловый эфир *n*-толуиловой кислоты бромировали бромсукцинимидом при кипячении в CCl_4 в присутствии пероксида бензоила. После окончания реакции сукцинимид отфильтровали, из фильтрата CCl_4 отогнали, остаток кристаллизовали из метанола, получили продукт с т. пл. 52—53 °C. Метилловый эфир 4-(бромметил)бензойной кислоты (0.05 моля) и эквивалентное количество трифенилфосфина в 100 мл бензола кипятили в течение 3 ч. Выпавшую соль отфильтровали, выход 92 %, т. пл. 235—236 °C (из воды). Найдено, %: Br 16.04, 15.95. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrO}_2\text{P}$. Вычислено, %: Br 16.26.

4 - (4 - Метилфенилазо)бензилтрифенилфосфонийбромид [(III), Ar= $4,4'\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$, X=Br]. Бромировали *n*-азотолуол (25 г, избыток), бромсукцинимидом (17.8 г) при кипячении в CCl_4 (200 мл) с каталитическим количеством пероксида бензоила в течение 12 ч. Сукцинимид отфильтровали из горячего раствора, выпавший из фильтрата при охлаждении продукт бромирования отфильтровали и кристаллизовали из бензола, получили оранжевое вещество с т. пл. 150 °C, которое без дальнейшей очистки использовали для синтеза фосфониевой соли. Для этого кипятили 15 г 4-бромметил-4'-метилазобензола с 13 г трифенилфосфина в 150 мл бензола в течение 2 ч. Выпавшую соль отфильтровали из горячего раствора, промыли нагретым бензолом. Оранжевые кристаллы с т. пл. 260 °C (разл.), выход 85 %. Для очистки соль растворяли при подогревании в этаноле и добавляли до начала кристаллизации этилацетат. Найдено, %: Br 14.18, 14.31. $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{BrN}_2\text{P}$. Вычислено, %: Br 14.49.

Выводы

1. Фосфориллы, образующиеся из фосфониевых солей в двухфазной системе CH_2Cl_2 —50%-ный NaOH, вступают в реакцию с хлорангидридами кислот с образованием ацилированных илидов. В тех же условиях ацилируются «умеренные» илиды — арилметилентрифенилфосфораны (бензил-илиденфосфораны), а также стабилизированные электроноакцепторными группами CN, COOR алкилиденфосфораны. Не содержащие таких групп сильноосновные алкилиденфосфораны не ацилируются в этих условиях ввиду трудного их образования из фосфониевых солей при действии щелочи.

2. Пространственные затруднения в молекуле как илида, так и хлорангидрида уменьшают выход продуктов или вообще делают невозможной реакцию ацилирования малостабильных илидов в данных условиях. К хорошим результатам приводит применение главным образом хлорангидридов ароматических кислот. Не могут быть использованы ангидриды и другие (менее активные) ацилирующие средства.

3. Синтезирован ряд новых арил(ацил)метилентрифенилфосфоранов, которые могут быть использованы в органическом синтезе, в первую очередь для получения диарилацетиленов, в том числе функционально замещенных (термолиз).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bestmann H. J., Arnason B. — Chem. Ber., 1962, Bd 95, N 6, S. 1513—1526.
- [2] Bestmann H. J., Schulz H. — Lieb. Ann., 1964, Bd 674, S. 11—17.
- [3] Bestmann H. J., Geismann Ch. — Lieb. Ann., 1977, N 2, S. 282—287.
- [4] Gough S. T. D., Trippett S. — J. Chem. Soc., 1963, p. 2333—2337; 1964, p. 543—544.
- [5] Märkl G. — Chem. Ber., 1961, Bd 94, N 11, S. 3005—3010.
- [6] Chopard P. A., Searle R. J. G., Devitt F. H. — J. Org. Chem., 1965, vol. 30, N 4, p. 1015—1019.
- [7] Akiyama S., Nakasuji K., Nakagawa M. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, vol. 44, N 8, p. 2231—2235.
- [8] Braga A. L., Comasseto J. V., Petragnani N. — Synthesis (BRD), 1984, N 3, S. 240—243.
- [9] Kobayashi Y., Yamashita T., Takahashi K., Kuroda H., Kumadaki Y. — Chem. Pharm. Bull., 1984, vol. 32, N 11, p. 4402—4409.
- [10] Zbiral E., Rasberger M. — Tetrahedron, 1968, vol. 24, N 6, p. 2419—2423.
- [11] Bestmann H. J., Kumar K., Kislewski L. — Chem. Ber., 1983, Bd 116, N 6, S. 2378—2382.
- [12] Doleschall G. — Synthesis (BRD), 1981, N 6, S. 478—480.
- [13] Buzzetti F., Barbugian N., Gandolfi G. A. — Tetrahedron Lett., 1983, vol. 24, N 24, p. 2505—2508.
- [14] Strzelecka H. — Ann. chim., 1966, vol. 1, N 5—6, p. 201—220.
- [15] Makosza M., Serafin B. — Roczn. Chem., 1965, vol. 39, N 9, p. 1223—1231, 1799—1810.
- [16] Макоша М. — Усп. хим., 1977, т. 46, № 12, с. 2174—2202.
- [17] Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. — М.: Мир, 1980. 328 с.
- [18] Яновская Л. А., Юфит С. С. Органический синтез в двухфазных системах. — М.: Химия, 1982. 184 с.
- [19] Листван В. Н. — ЖВХО, 1985, т. 30, № 2, с. 233.
- [20] Листван В. Н., Стасюк А. П., Блоцук Л. Н. Новые методические принципы в органическом синтезе. IV всесоюзный симпозиум по органическому синтезу. Тезисы докладов. — М.: Наука, 1984, с. 69—70.
- [21] Листван В. Н., Стасюк А. П., Кравчук Л. И. Тезисы докладов VIII всесоюзной конференции по химии фосфорорганических соединений. — Казань, 1985, ч. 2, с. 54.
- [22] Листван В. Н., Стасюк А. П. — ЖОХ, 1985, т. 55, вып. 4, с. 756—762.
- [23] Martin D., Niclas H. J. — Chem. Ber., 1967, Bd 100, N 1, S. 187—195.

Житомирский
педагогический институт

Поступило в Редакцию
6 июня 1986 г.