

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ

ТОМ XXXVIII (С)

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК



ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА“
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

РЕАКЦИЯ АЛКОКСИ- И ЦИАНМЕТИЛЕНТРИФЕНИЛФОСФОРАНОВ
С ГАЛОГЕНАНГИДРИДАМИ ГАЛОГЕНУКСУСНЫХ КИСЛОТ

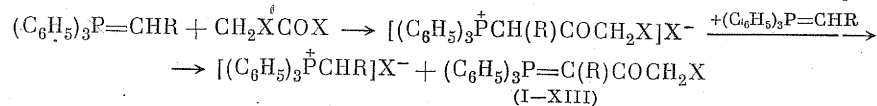
СИНТЕЗ ФОСФОРАН-ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И БИС-ФОСФОРАНОВ

В. Н. Листван, А. В. Домбровский

Ранее [1] были описаны реакции ароилметилентрифенилфосфоранов с хлорангидридами органических кислот. В развитие исследований в этом направлении мы в настоящей работе изучили не описанные в литературе реакции карбоэтоксиметилентрифенилфосфорана (КЭТФ), карбометокси-

метилентрифенилфосфорана (КМТФ) и цианметилентрифенилфосфорана (ЦМТФ) с хлорангидридами моно- и трихлоруксусной кислоты и бромангидридом монобромуксусной кислоты.

Следовало ожидать, что при взаимодействии с фосфоранами названных галогенангидридов кислот более реакционноспособный ангидридный галоген будет значительно легче переходить в ионное состояние, чем атомы галогенов метильной группы. Действительно, при смешивании бензольных растворов перечисленных фосфоранов и галогенангидридов галогенуксусных кислот уже при комнатной температуре или на холоду гладко протекала реакция переилидирования [2], в результате которой получались фосфониевые соли исходных фосфоранов и галогенацилированные фосфораны (I—VIII) (см. таблицу). В связи с этим в реакцию необходимо брать фосфораны и галогенангидриды кислот в соотношении 2 : 1.

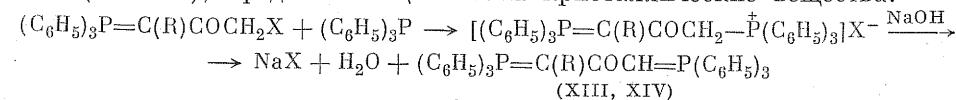


Здесь и далее R = COOCH₃, COOC₂H₅, CN; X = Cl, Br; в случае реакции хлорангидрата трихлоруксусной кислоты вместо CH₂X группы в молекуле находится CCl₃ группа.

В найденных нами условиях атомы галогенов, находящиеся в метильной группе галогенангидридов кислот, практически не вступали в реакцию с фосфоранами. Образующиеся в процессе переилидирования фосфониевые соли [(C₆H₅)₃PCH₂R]X⁺ легко отделяются и после дегидрогалогенирования превращаются в соответствующие фосфораны, которые можно снова пускать в реакцию с галогенангидридами кислот.

Фосфораны (I—VIII) — кристаллические вещества, хорошо растворяются в бензоле, хлороформе, умеренно в метилом и этиловом спиртах, из которых очищаются кристаллизацией. Несмотря на то что в молекулах этих фосфоранов содержатся CH₂XCO группы, они не обладают заметным лакримогенным действием. Следует отметить, что у фосфорана (VI) в зависимости от режима нагревания наблюдается своеобразное изменение в температуре плавления. При быстром нагревании в открытом капилляре фосфоран (VI) плавится около 115°, а затем затвердевает и снова плавится около 160°. Если же расплавленный при 115—120° фосфоран (VI) охладить до комнатной температуры и снова нагревать, то плавление вещества происходит с разложением при 197—199°. При медленном нагревании фосфорана (VI) плавления при 115° не наблюдается, а вещество плавится с разложением при 197—199°. Аналогичное явление имеет место при плавлении фосфорана (VII), который при быстром нагревании плавится около 150°, а затем затвердевает и снова плавится с разложением при 196°.

Поскольку илидный С-атом фосфоранов (I—VIII) связан с двумя электроноакцепторными группами, то, как и следовало ожидать, эти фосфораны оказались устойчивыми по отношению к кислороду воздуха, воде и спиртам, а также практически не вступали в реакцию Виттига с альдегидами. Вместе с тем в молекулах фосфоранов (I—VIII) содержатся галогенацетильные группы, атомы галогенов которых несомненно обладают достаточной реакционной способностью, в первую очередь, к реагентам нуклеофильного характера. Мы изучили реакции некоторых галогенсодержащих фосфоранов с трифенилфосфином (ТФФ), пиридином и пиперидином. Оказалось, что по сравнению с обычными α-галогенкетонами, для которых реакции, например, с ТФФ, протекают сравнительно быстро [3], фосфораны (I), (VI) и (VIII) реагируют с ТФФ в бензоле лишь после длительного стояния при комнатной температуре или длительного нагревания. При этом происходит замещение атомов галогена на ТФФ и с отличными выходами образуются смешанные фосфоран-фосфониевые соли (IX—XI), представляющие собой кристаллические вещества.



Константы и результаты анализа полученных соединений

№ соединения	Соединение	Выход (в %)	Т. пл.	Найдено %	Формула	Всчитано %
I	(C ₆ H ₅) ₃ P=C(COOCCH ₃)COCH ₂ Cl	91	132° *	Cl 8.64, 8.60 P 7.88, 8.04	C ₂₃ H ₂₀ ClO ₃ P	Cl 8.63 P 7.54
II	(C ₆ H ₅) ₃ P=C(COOC ₂ H ₅)COCH ₂ Cl	90	136° *	Cl 8.48, 8.63 P 8.99, 9.46	C ₂₄ H ₂₂ ClO ₃ P	Cl 8.34 P 9.39
III	(C ₆ H ₅) ₃ P=C(CN)COCH ₂ Cl	90	185—186	N 4.07, 3.90 Cl 22.4, 22.6	C ₂₂ H ₁₇ ClNOP	Cl 3.71 N 22.2
IV	(C ₆ H ₅) ₃ P=C(COOCCH ₃)COCCl ₃	83	144—146	Cl 21.9, 22.2 Br 17.0, 17.2	C ₂₃ H ₁₈ Cl ₃ O ₃ P	Cl 21.6 Br 17.5
V	(C ₆ H ₅) ₃ P=C(COOC ₂ H ₅)COCCl ₃	87	144—145° *	Br 16.7, 16.5 Cl 19.3, 19.4	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₃ O ₃ P	Br 17.0 Cl 18.9
VI	(C ₆ H ₅) ₃ P=C(COOCCH ₃)COCH ₂ Br	91	—	Br 16.7, 16.5 Cl 19.3, 19.4	C ₂₃ H ₁₉ BrO ₃ P	Br 17.0 Cl 18.9
VII	(C ₆ H ₅) ₃ P=C(CN)COCH ₂ Br	89	164° **	Br 16.7, 16.5 Cl 19.3, 19.4	C ₂₂ H ₁₇ BrNOP	Br 17.0 Cl 18.9
VIII	(C ₆ H ₅) ₃ P=C(CN)COCH ₂ Br	70	220° **	Br 16.7, 16.5 Cl 19.3, 19.4	C ₂₃ H ₁₈ BrO ₃ P	Br 17.0 Cl 18.9
IX	[(C ₆ H ₅) ₃ P=C(COOCCH ₃)COCH ₂ -P(C ₆ H ₅) ₃]Cl ⁺	83	220° **	Cl 17.1, 16.8 N 1.90, 1.95	C ₄₀ H ₃₂ INO ₃ P ₂	Cl 17.3 N 1.91
X	[(C ₆ H ₅) ₃ P=C(COOCCH ₃)COCH ₂ -P(C ₆ H ₅) ₃]Br ⁺	95	***	Br 10.3, 10.1 P 10.6, 10.7	C ₄₁ H ₃₄ O ₃ P ₂	Br 9.73 P 10.3
XI	[(C ₆ H ₅) ₃ P=C(CN)COCH ₂ -P(C ₆ H ₅) ₃]Br ⁺	80	~300° **	Br 14.5, 14.4 N 2.30, 2.48	C ₄₀ H ₃₁ NO ₃ P ₂	Br 2.32 N 14.6
XII	[(C ₆ H ₅) ₃ P=C(CN)COCH ₂ -P(C ₆ H ₅) ₃]J ⁺	80	186—187	Br 6.47, 6.52 N 2.30, 2.48	C ₂₉ H ₂₇ BrNO ₃ P	Br 6.57 N 2.56
XIII	(C ₆ H ₅) ₃ P=C(COOCCH ₃)COCH=P(C ₆ H ₅) ₃	87	—	—	—	—
XIV	(C ₆ H ₅) ₃ P=C(CN)COCH=P(C ₆ H ₅) ₃	91	—	—	—	—
XV	[(C ₆ H ₅) ₃ P=C(COOC ₂ H ₅)COCH ₂ -P(C ₆ H ₅) ₃]Br ⁺	90	162—164	—	C ₂₇ H ₂₇ N ₂ O ₃ P	—
XVI	(C ₆ H ₅) ₃ P=C(CN)COCH ₂ NC ₅ H ₁₀	80	—	—	—	—

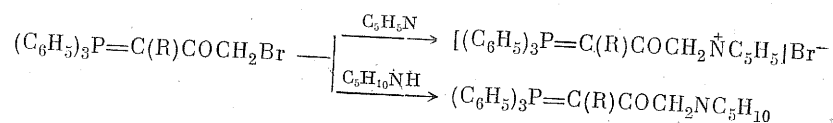
* Температура плавления, по литературным данным [4], для соединений (№ соединения, т. пл. °): (I), 138—139; (II), 137—138; (V), 161—162; (IX), 220—222.

** Вещества плавятся с разложением.

*** При нагревании в капилляре вещество постепенно разлагается выше 200°. При очень быстром нагревании плавится около 250°. Литературные данные [4]: т. пл. 247—249°.

при обработке бромистого соли (XI) водным раствором иодистого калия получается хорошо кристаллизующийся иодид (XII). В солях (IX—XII) ионные галогены могут быть количественно определены аргентометрическим методом в метанольном растворе. Если действовать на спиртовые растворы солей (IX—XII) водным раствором едкого натра, то легко происходит дегидрогалогенирование и практически с количественными выходами получают кристаллические бис-фосфораны (XIII) и (XIV). Бис-фосфоран (XIII) получен ранее иным способом и было показано [4], что этот фосфоран вступает в реакцию Виттига с альдегидами обычным образом, но при этом реагирует только одна трифенилфосфинметиленовая группа, илидный С-атом которой связан только с одной электроноакцепторной группой. Бис-фосфоран (XIV) получен нами впервые.

С пиридином фосфоран (VII) образует умеренно растворимую в воде четвертичную соль (XV), в которой ионный бром также количественно определяется аргентометрически. При действии избытка пиперидина на фосфоран (VIII)



происходит замена атома брома на пиперидильный остаток и образуется аминоксфоран (XVI), который также до этого не был описан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Карбометокси- α -(хлорацетил)метилентрифенилфосфоран (I). К раствору 5 г КМТФ в 70 мл безводного бензола при перемешивании постепенно добавили раствор 0.85 г хлорангидрида монохлоруксусной кислоты в 15 мл бензола. Сразу же выпадал кристаллический осадок хлористого карбометоксиметилтрифенилфосфония, который отделили, промыли бензолом и высушили (выход 2.5 г). Из фильтрата и промывных жидкостей бензол отогнали. Полученный твердый остаток растерли с 6—7 мл 80% спирта и отфильтровали. Получили 2.8 г фосфорана (I).

Фосфораны (II—V) получали аналогично (I).

Карбометокси- α -(бромацетил)метилентрифенилфосфоран (VI). К охлажденному до 10° раствору 10.7 г КМТФ в 150 мл бензола при перемешивании в течение 20 минут прибавили раствор 3 г бромангидрида монобромуксусной кислоты в 20 мл бензола. Смесь перемешивали еще 20 минут и затем оставили на 1 час при комнатной температуре. Образовавшийся осадок бромистого карбометоксиметилтрифенилфосфония (6.3 г) отделили, промыли бензолом. Фильтрат и промывные жидкости упарили при комнатной температуре в токе воздуха. Твердый остаток обработали 15 мл 80% спирта и отфильтровали. Получили 6.2 г фосфорана (VI) в виде прозрачных мелких кристаллов.

Карбоэтокси- α -(бромацетил)метилентрифенилфосфоран (VII) и циан- α -(бромацетил)метилентрифенилфосфоран (VIII) получали аналогично фосфорану (VI). Для аналитических целей фосфораны (II—V) и (VIII) дополнительно очищали кристаллизацией из этилового спирта, фосфораны (I), (IV) и (VI) — из метанола.

Хлористый α -карбометокси- β -кето- γ -метилтрифенилфосфонийметилентрифенилфосфоран (IX). Раствор 1.1 г фосфорана (I) и 0.7 г ТФФ в 40 мл бензола нагревали с обратным холодильником 30 часов без доступа влаги воздуха. Образовавшийся осадок отделили, промыли бензолом и сушили на воздухе. Получили 1.5 г соли (IX) в виде бесцветных кристаллов.

Бромистый α -карбометокси- β -кето- γ -метилтрифенилфосфонийметилентрифенилфосфо-

ран (X). Раствор 1 г фосфорана (VI) и 0.6 г трифенилфосфина в 25 мл бензола оставили на 60 часов при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отделили, промыли бензолом и сушили на воздухе. Получили 1.5 г соли (X).

Бромистый (XI) и иодистый (XII) α -циан- β -кето- γ -метилтрифенилфосфонийметилентрифенилфосфораны. Раствор 1.05 г фосфорана (VIII) и 0.7 г ТФФ в 100 мл бензола оставили при комнатной температуре на 2 суток. Получили 1.3 г соли, которую не удалось очистить кристаллизацией. К раствору 0.5 г соли (XI) в 10 мл спирта прибавили раствор 0.2 г КJ в 5 мл воды и по каплям добавляли воду до помутнения. Через 2—3 часа образовавшийся осадок отделили, перекристаллизовали из спирта/этилацетата и получили соль (XII).

Бис-фосфоран (XIII). К раствору около 1 г соли (IX) или (X) в 15 мл спирта добавляли 2 % водный раствор NaOH до появления щелочной реакции по фенолфталеину. Выпавший осадок отделяли, промывали водой, сушили и очищали переосаждением петролевым эфиром из раствора в этилацетате.

Бис-фосфоран (XIV) получали аналогично фосфорану (XIII) и очищали переосаждением петролевым эфиром из раствора в хлороформе.

Бромистый карбоэтокси- α -(N-пиридинийацетил)метилентрифенилфосфоран (XV). Раствор 0.9 г фосфорана (VII) и 0.2 мл пиридина в 20 мл бензола кипятили с обратным холодильником 1.5 часа. Образовавшийся осадок бесцветных кристаллов отделили, промыли бензолом и высушили на воздухе. Получили 0.95 г соли (XV), которая умеренно растворяется в воде и хорошо в спирте. Растворы соли (XV) давали обильную реакцию на ион брома с раствором азотнокислого серебра.

Циан- α -(N-пиперидилацетил)метилентрифенилфосфоран (XVI). Раствор 1.2 г фосфорана (VIII) и 0.8 мл пиперидина в 100 мл бензола оставляли на 3 часа при комнатной температуре. Осадок бромгидрата пиперидина отфильтровали, а из фильтрата отогнали бензол. Твердый остаток очистили кристаллизацией из водного спирта. Получили 1 г фосфорана (XVI) в виде светло-желтого порошка.

Выводы

1. Карбометокси-, карбоэтокси- и цианметилентрифенилфосфораны вступают в реакцию переилидирования с хлорангидридами монохлор- и трихлоруксусных кислот и бромангидридом монобромуксусной кислоты. При этом в реакцию вступают только ангидридные галогены. В результате образуются фосфораны, содержащие галогенацетильные группы и фосфониевые соли. Получено 6 фосфоранов общей формулы $(C_6H_5)_3P=C(R)COCH_2X$ ($R=COOCH_3, COOC_2H_5, CN; X=Cl, Br$).

2. Показано, что в реакциях нуклеофильного замещения галогены X в фосфоранах $(C_6H_5)_3P=C(R)COCH_2X$ легко обмениваются на трифенилфосфинную группу, третичные и вторичные аминогруппы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. В. Домбровский, В. Н. Листван, А. А. Григоренко, М. И. Шевчук, ЖОХ, 36, 1421 (1966). — [2] Н. J. Bestmann, Tetrahedron L., 1960, 7; Н. J. Bestmann, H. Schulz, Ang. Ch., 72, 572 (1960); Н. J. Bestmann, B. Arnason, Ber., 95, 1513 (1962); Н. J. Bestmann, H. Hartung, Ang. Ch., 75, 297 (1963); G. Märkl, Ber., 94, 3005 (1961). — [3] А. В. Домбровский, М. И. Шевчук, ЖОХ, 33, 1263 (1963); ЖОХ, 34, 916 (1964). — [4] P. A. Schorard, J. Org. Ch., 31, 107 (1966).

Поступило в Редакцию
14 апреля 1967 г.
ЖОХ, т. 38, в. 3

Черновицкий государственный
университет