

ФОСФОРІДИ. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ, ВЗАЄМОДІЯ З АЦИЛЮЮЧИМИ РЕАГЕНТАМИ, ЯКІ МІСТЯТЬ АКТИВНУ МЕТИЛЕНОВУ ГРУПУ

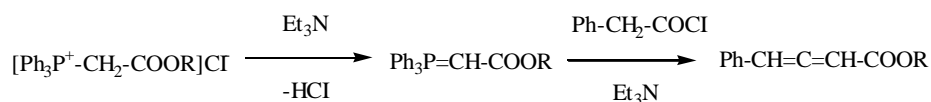
Камінський О.М., Листван В.В., Листван В.М.
Житомирський державний університет імені Івана Франка

Алкіліденфосфорани або фосфоріліди – це клас фосфорорганічних сполук, що містять подвійний зв'язок P=C, при чому на атомі Фосфору зосереджений позитивний заряд. Фосфоріліди цікаві тим, що вони використовуються для синтезу багатьох класів органічних сполук: естери α -кетокислот або самі кислоти, за реакцією Вітіга добувають різноманітні ненасичені сполуки тощо.

При ацилюванні фосфорілідів різними ацилхлоридами, як правило, реакція проходить з утворенням С-ацильованих продуктів. Хоча, в літературі зустрічалось повідомлення про те, що хлорангідриди, які містять активну метиленову групу (наприклад, фенілацетилхлорид Ph-CH₂-COCl) можуть реагувати з фосфідом з утворенням похідних кумульованих дієнів.

Ми досліджували взаємодію алкіліденфосфоранів з ацилхлоридами, що містять активну метиленову групу. Використали такі ацилхлориди: 2,4-дихлорофеноксиетаноїл хлорид та фенілацетилхлорид, а також фосфонієві солі, що містять амідну, бромфенільну та інші групи. Ацилювання проводилось в присутності органічної основи – триетиламіну (Et₃N).

В результаті ми отримали кумульовані дієни та етери аленолів. Загалом, реакція проходить за такою схемою:

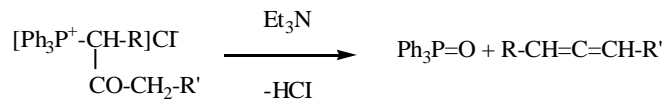


Існує декілька пояснень щодо механізмів проходження даної реакції. Німецький вчений Бестманн зі співробітниками пояснював механізм реакції утворення аленових сполук шляхом γ -елімінування:

а) спочатку проходить реакція С-ацилювання фосфоріліду:

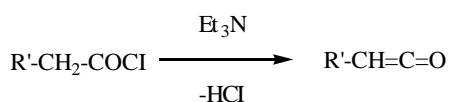


б) далі С-ацильована фосфонієва сіль реагує з органічною основою, в результаті чого зв'язується HCl та відщеплюється трифенілфосфоній оксид (Ph₃P=O):

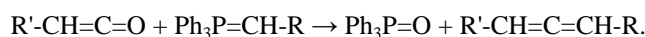


Більш вірогідний однак інший механізм проходження даної реакції:

а) спочатку йде взаємодія ацилхлориду з основою з утворенням кетена:



б) далі кетен реагує з алкіліденфосфораном по типу реакції Вітіга:



Проведені нами дослідження з названими вище фосфонієвими солями та ацилхлоридами ймовірно підтверджують другий шлях проходження реакції (через кетени). Отримані нові аленові кетони та аміди. У випадку реакції з дихлорофеноксиацетилхлоридом продукти реакції є одночасно етерами аленолів.

Література:

Листван В.В., Камінський О.М., Листван В.М. Ацилхлориди з активною метиленовою групою в реакції з алкіліденфосфораном.// Четверта Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених. Хімічні проблеми сьогодення. Збірка тез доповідей. – Донецьк, 2010. – С.138