

РЕАКЦИИ АРОИЛМЕТИЛЕНТРИФЕНИЛФОСФОРАНОВ  
С ХЛОРАНГИДРИДАМИ КИСЛОТ

A. B. Домбровский, B. H. Листван, A. A. Григоренко,  
M. I. Шевчук

Первоначально полагали, что алкилентрифенилфосфораны образуют с хлорангидридами кислот четвертичные С-ацилированные фосфонийхлориды [¹]. Далее Бестман и сотр. [²], а также Меркль [³] в ряде работ показали, что как алкилентрифенилфосфораны, так и карбоалкоксисимилентрифенилфосфораны реагируют с хлорангидридами карбоновых кислот по так называемой реакции переилидирования, в результате которой получаются С-ацилированные фосфораны и хлориды четвертичных фосфониевых солей исходных фосфоранов. Аналогичная реакция переилидирования описана и для случая взаимодействия карбоэтоксимилентрифенилфосфорана с хлорангидридом *n*-толуолсульфокислоты [⁴].

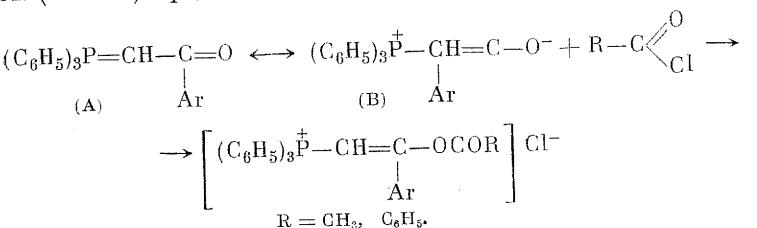
В развитие исследований свойств ранее полученных ароилметилентрифенилфосфоранов (АМТФ) [⁵] в настоящей работе изучены реакции хлорангидридов уксусной, бензойной и *n*-нитробензойной кислот с рядом АМТФ общей формулы  $(C_6H_5)_3P=CHCOAr$ . Оказалось, что при смешении бензольных растворов бензоил-, *n*-толуил-, *n*-хлорбензоил- и *n*-бромбензоилметилентрифенилфосфоранов с эквивалентными количествами хлористого ацетила или при нагревании с хлористым бензоилом в четыреххлористом углероде образуются кристаллические солеобразные соединения (I—VII) (табл. 1), в которых ионный хлор количественно определяется аргенто-

ТАБЛИЦА 1  
Фосфониевые соли  $\left[ Ar-C(OCOR)=CH-\overset{\overset{P(C_6H_5)_3)}{|}}{C}Cl \right] Cl^-$

№ соедине- ния	Ar	R	Выход (в %)	Найдено % Cl	Формула	Вычислено % Cl
I	$C_6H_5$	$CH_3$	87	7.73, 7.85	$C_{28}H_{24}ClO_2P$	7.73
II	$n-C_6H_4CH_3$	$CH_3$	90	7.47, 7.51	$C_{29}H_{26}ClO_2P$	7.50
III	$n-ClC_6H_4$	$CH_3$	90	7.16, 7.28	$C_{28}H_{23}Cl_2O_2P$	7.18
IV	$n-BrC_6H_4$	$CH_3$	98	6.64, 6.71	$C_{28}H_{23}BrClO_2P$	6.59
V	$C_6H_5$	$C_6H_5$	86	6.78, 6.71	$C_{33}H_{26}ClO_2P$	6.81
VI	$n-CH_3C_6H_4$	$C_6H_5$	98	6.56, 6.40	$C_{34}H_{28}ClO_2P$	6.63
VII	$n-ClC_6H_4$	$C_6H_5$	93	6.42, 6.31	$C_{33}H_{25}Cl_2O_2P$	6.38

метрическим методом. Однако соли (I—VII) существенным образом отличаются от фосфониевых солей. Хлориды (I—VII) не имеют четко выраженной температуры плавления и разлагаются при нагревании выше 150—200°. При действии спиртовых растворов щелочей или этилата натрия они практически целиком разлагаются на исходные АМТФ и соответствующие карбоновые кислоты; аналогичным образом на эти соли действуют водные растворы соды или аммиака. Для солей (III), (IV) и (V) сняты спектры поглощения в ИК-области. Во всех случаях в ИК-спектрах помимо пиков, характерных для карбонильной группы из ацильного остатка (соответственно, 1770 и 1770  $\text{cm}^{-1}$ , 1666  $\text{cm}^{-1}$ , 1747 и 1658  $\text{cm}^{-1}$ ), имеются пики  $C=C$  связей (1603, 1605 и 1600  $\text{cm}^{-1}$  соответственно). Это является вполне определенным указанием на енольную природу солей (I—VII). Следовательно, ацильные остатки хлорангидридов уксусной и бензойной кислот присоединились к карбонильным атомам кислорода молекул АМТФ. В результате такого присоединения получились хлориды  $\beta$ -арил- $\beta$ -ацетати  $\beta$ -арил- $\beta$ -бензоатвинилтрифенилфосфония (I—IV) и соответственно

(V—VII). Объяснение такого направления реакции находится в согласии с концепцией, развитой Л. Д. Бергельсоном, М. М. Шемякиным и сотр. [6], по которой у алcoxси- и ацилметилентрифенилфосфоранов, содержащих сопряженную систему  $P=C-C=O$ , имеет место специфическое перераспределение электронной плотности, приводящее к увеличению частичного отрицательного заряда на O-атоме. Вследствие этого в известных условиях может происходить перенос реакционного центра с илидного атома углерода на карбонильный кислород. Такой перенос аналогичен впервые открытому А. Н. Несмияновым, И. Ф. Луценко и сотр. [7] переносу реакционного центра в случае реакций  $\alpha$ -меркурированных альдегидов и кетонов с хлорангидридами кислот. В соответствии с изложенным строение АМТФ может быть выражено формулами (A) и (B) [8], а реакции образования солей (I—VII) представлены в виде схемы



Недавно было показано [9], что бензоилметилентрифенилфосфоран ацилируется хлористым ацетилом по кислороду. Однако авторы не привели условий получения и выход соли (I).

Далее мы установили, что АМТФ особым образом реагируют с хлористым *n*-нитробензоилом (ХНБ). При нагревании в бензоле названных веществ происходит реакция переилидирования, в которой 2 моля АМТФ реагируют с 1 молем ХНБ, давая, как правило, с хорошими выходами кристаллические продукты С-ацилирования — *n*-нитробензоилметилентрифенилфосфораны (VIII—XII) (см. табл. 2) и практически количественные продукты переилидирования — *n*-нитробензоилтрифенилфосфораны (VIII—XII) (см. стр. 1423).

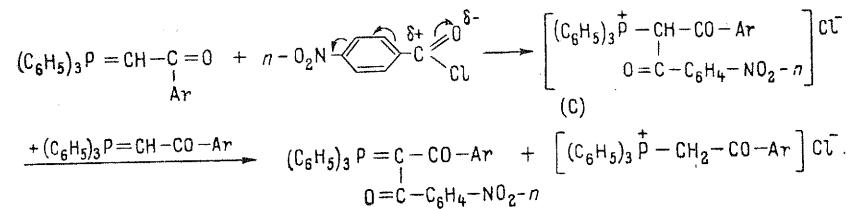
ТАБЛИЦА 2  
 $\alpha$ -Ацилфосфораны  $\text{Ar}-\text{CO}-\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$   
 $\text{COCl}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$

№ соединения	Ar	Выход (в %)	Т. пл.	Найдено % N	Формула	Вычислено % N
VIII	$\text{C}_6\text{H}_5$	95	170—171°	2.42, 2.49	$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{NO}_4\text{P}$	2.65
IX	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	90	170—170.5	2.48, 2.44	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{NO}_4\text{P}$	2.58
X	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4$	96	165—166	2.31, 2.17	$\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{ClNO}_4\text{P}^*$	2.48
XI	$n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	90	> 100 (разл.)	4.54, 4.67	$\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$	4.89
XII		89	165	2.88, 2.75	$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{PS}$	2.62

Известные ароилметилтрифенилфосфонийхлориды [5]. Доказано [2,3], что реакция переилидирования протекает через стадию образования промежуточной четвертичной фосфониевой соли (С), которая реагирует со второй молекулой исходного фосфорана, давая конечные продукты переилидирования. Таким образом, получение фосфорановых производных (VIII—XII) может быть описано следующей общей схемой (см. стр. 1423).

Образование С-производных (VIII—XII) из АМТФ и ХНБ следует объяснить тем, что в ХНБ под влиянием пара-нитрогруппы на карбонильном С-атоме этого хлорангидрида имеется значительно больший положи-

\* Найдено %: Cl 6.64, 6.52.  $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{ClNO}_4\text{P}$ . Вычислено %: Cl 6.29.



тельный заряд, чем у тех же углеродных атомов хлористого ацетила или хлористого бензоила. В силу этого электрофильтная атака *n*-нитробензоилкационидных частиц на илидные С-атомы АМТФ приводит к образованию углерод-углеродной связи без какого-либо переноса реакционного центра.

В полученных фосфоранах (VIII—XII) при илидном С-атоме находятся две электроноакцепторные группы. Как известно, фосфораны такого типа устойчивы и мало реакционноспособны [10]. Действительно, фосфораны (VIII—XII) оказались весьма устойчивыми к действию воды, они не изменялись при кипячении в водно-спиртовом растворе в течение нескольких суток, практически не вступали в реакцию Виттига ни с бензальдегидом, ни с *n*-нитробензальдегидом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\beta$ -Арил- $\beta$ -ацетатвинил трифенилфосфонийхлориды (I—IV). К раствору 0.012 г-мол. соответствующего АМТФ [5] в 25—30 мл бензола при перемешивании постепенно прибавляли 0.012—0.013 г-мол. раствора хлористого ацетила в 5—10 мл бензола. Сразу же образовывался белый осадок. Через 1 час осадок отфильтровывали, промывали бензолом и высушивали на воздухе.

$\beta$ -Арил- $\beta$ -бензоатвинил трифенилфосфонийхлориды (V—VII). Нагревали с обратным холодильником 1 час раствор 0.01 г-мол. соответствующего АМТФ [5] и 0.01—0.012 г-мол. хлористого бензоила в 50 мл  $\text{CCl}_4$ . По охлаждении реакционной смеси образовавшийся осадок отделяли, промывали  $\text{CCl}_4$  и высушивали на воздухе. Выходы\* и аналитические данные полученных хлоридов (I—VII) приведены в табл. 1.

Гидролиз хлоридов (I—IV) проводили единоразово. К раствору 2 г соли в 20 мл 50% водного спирта постепенно прибавляли 20 мл 2%  $\text{NaOH}$ . Сразу же появлялся осадок, который через 2 часа отфильтровывали и кристаллизовали из спирта. Получали соответствующие АМТФ, которые были идентичными с ранее описанными [5]. Фильтрат упаривали досуха. К осадку прибавляли 2 части спирта и 1 часть концентрированной серной кислоты. Смесь нагревали с обратным холодильником и выливали в воду, при этом обнаруживался характерный запах этилацетата.

Гидролиз хлоридов (V—VII). К раствору 2 г соли в 20 мл 50% водного спирта при перемешивании прибавили 20 мл 10% раствора соды и оставили смесь на 2 часа. Образовавшийся осадок отделяли и кристаллизовали из спирта. Получали фосфораны, идентичные соответствующим ранее описанным фосфоранам [5]. Фильтрат упаривали до ~15 мл, фильтровали и подкисляли серной кислотой. Выпавшие осадки во всех случаях были идентифицированы как бензойная кислота.

$n$ -Нитробензоилметилентрифенилфосфораны (VIII—XII). К кипящему раствору 0.02 г-мол. соответствующего АМТФ [5] в 40 мл бензола прибавляли в течение 20 минут раствор 0.01 г-мол. ХНБ в 20 мл бензола. Сразу же появлялся осадок. Смесь кипятили 10 минут, а затем после охлаждения осадок отделяли, промывали бензолом и кристаллизовали из смеси спирт-этилацетат. Полученные кристаллические вещества были идентичными ароилметилентрифенилфос-

нийхлоридам, полученным ранее [5]. Бензольный раствор и промывные бензольные жидкости упарили (под конец в вакууме водоструйного насоса). Во всех случаях сухие остатки очищали перекристаллизацией из спирта или этилацетата. Выходы, температуры плавления и аналитические данные полученных фосфоранов (VIII—XII) приведены в табл. 2.

### Выводы

Изучены реакции ряда ароилметилентрифенилфосфоранов с хлорангидридами уксусной, бензойной и *n*-нитробензойной кислот. Установлено, что с первыми двумя хлорангидридами образуются О-производные общей формулы  $[(C_6H_5)_3P—CH=C(Ar)(OCOR)]Cl^-$ ; с *n*-нитробензоилхлоридом происходит реакция переилидирования, в результате которой получаются С-*n*-нитробензоилпроизводные фосфораны общей формулы  $(C_6H_5)_3P=C(COOC_6H_4NO_2n)-COAr$  и ароилметилтрифенилфосфонийхлориды.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] S. Trippett, D. M. Walker, J. Chem. Soc., 1959, 3874; 1961, 1260. —  
[2] H. J. Bestmann, Tetrahedron L., 1960, 7; H. J. Bestmann, H. Schulz, Ang. Ch., 72, 572 (1960); H. J. Bestmann, B. Arnason, Ber., 95, 1513 (1962); H. J. Bestmann, H. Hartung, Ang. Ch., 75, 297 (1963). — [3] G. Märkl, Ber., 94, 3005 (1961). — [4] N. Petragnani, M. M. Campos, Chem. Ind., 33, 1461 (1964). — [5] A. V. Домбровский, М. И. Шевчук, ЖОХ, 33, 1263 (1963); 34, 916 (1964). — [6] Л. Д. Бергельсон, В. А. Вавер, Л. И. Барсуков, М. М. Шемякин, ДАН СССР, 143, 111 (1962); Л. Д. Бергельсон, Э. В. Дятловицкая, М. М. Шемякин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 2003. — [7] А. Н. Несмейнов, И. Ф. Луценко, Н. Н. Верещагина, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 63; А. Н. Несмейнов, И. Ф. Луценко, З. М. Туманова, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 601. — [8] М. И. Кабачник, Т. А. Мастюкова, Т. А. Мелентьева, А. В. Домбровский, М. И. Шевчук, Теорет. и экспер. хим., 1, 265 (1965). — [9] Ник. А. Несмейнов, В. М. Новиков, ДАН СССР, 162, 350 (1965). — [10] Л. А. Яновская, Усп. хим., 30, 813 (1961).

Поступило в Редакцию  
25 июня 1965 г.  
ЖОХ, т. 36, в. 8

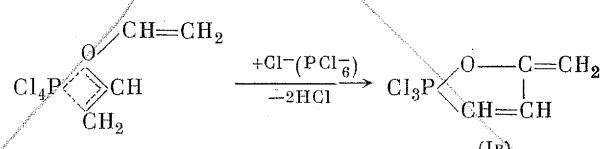
Черновицкий государственный  
университет

УДК 547.37+547.3+1.2+546.185'137

### О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЯТИХЛОРISTОГО ФОСФОРА С ДИВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Б. С. Цвунин, С. В. Фридланд, Т. В. Зыкова,  
Г. Х. Камай

В предыдущем сообщении о некоторых результатах реакции взаимодействия пятихлористого фосфора с дивиниловым эфиrom [1] нами была допущена вероятность образования циклического переходного комплекса с последующей одновременной стабилизацией его по углеродному и кислородному атомам дивинилового эфира с образованием промежуточного 2,2,2-трихлор-1-окса-2-фосфолен-3-метилен-5 (I) по схеме



В настоящей работе нами сообщаются результаты по выделению этого продукта (I) и его идентификация.