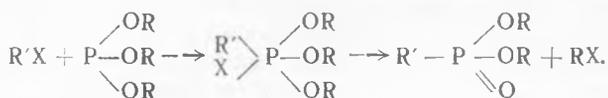


А. Ф. ДИВИНСКИЙ, М. И. КАБАЧНИК и В. В. СИДОРЕНКО

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ФОСФОРИСТЫХ ТИОЭФИРОВ
С ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ И АЦИЛАМИ**

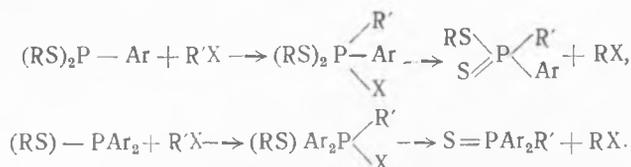
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 18 III 1948)

Одним из важнейших способов получения фосфорорганических соединений является открытая и детально изученная А. Е. Арбузовым (1-3) реакция перегруппировки эфиров кислот трехвалентного фосфора под влиянием галоидных алкилов в соответствующие производные пятивалентного фосфора. Как показал А. Е. Арбузов, механизм перегруппировки заключается в последовательном присоединении и отщеплении молекул галоидного алкила по схеме:

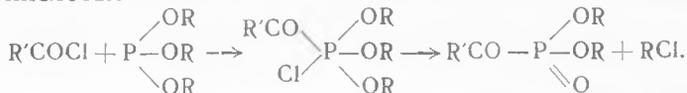


Реакция эта носит общий характер и протекает как в случае полных эфиров фосфористой кислоты, так и в случае эфиров арил- и диарил-фосфинистых кислот (3).

По этой же схеме протекает реакция с тиоэфирами арил- и диарилфосфинистых кислот (2,4) (хотя в этом случае, ввиду наличия в молекулах атомов серы, имеют место и побочные реакции):



Аналогичная схема, как показали М. И. Кабачник и П. А. Российская (5), лежит в основе реакции галоидных ацилов с эфирами фосфористой кислоты:

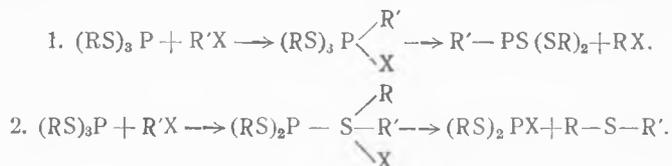


Во всех случаях принимается, что реакция протекает с промежуточным образованием фосфониевого соединения, выделенного в чистом виде лишь в некоторых специальных единичных случаях.

Несмотря на широкое изучение этой области, до сих пор оставался открытым вопрос о возможности арбузовской перегруппировки для тритиоэфиров фосфористой кислоты (RS)₃P. Наши опыты показали, что в этом случае не удается осуществить перегруппировки в обычном направлении с образованием производного тритиофосфиновой кислоты R·PS(SR)₂ или RCOPS(SR)₂.

Причина этого явления, по нашему мнению, заключается в следующем. В эфирах тритиофосфористой кислоты (RS)₃P не только атом

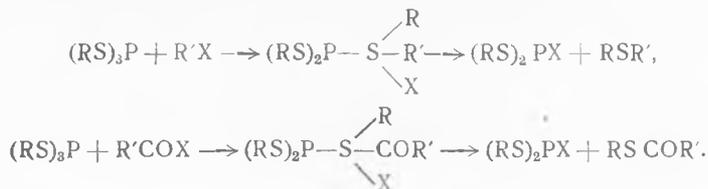
фосфора, но и атомы серы способны к ониевообразованию. Теоретически можно представить две принципиально различные схемы реакции, из которых лишь первая отвечает арбузовской перегруппировке:



Вторая схема также состоит в последовательном присоединении и отщеплении, т. е. в образовании и распаде ониевого соединения, но центральным атомом является не фосфор, а сера, вообще говоря, легко образующая сульфониевые соединения. Таким образом, речь идет о конкуренции атомов серы и фосфора в отношении присоединения катиона алкила или ацила.

Уже по данным А. Е. Арбузова можно было предположить, что именно в тиоэфирах типа $(RS)_3P$ атом фосфора окажется наименее способным к присоединению галоидных алкилов. В самом деле, А. Е. Арбузов ⁽³⁾ показал, что в ряду эфиров $(C_2H_5O)_3P \rightarrow (C_2H_5O)_2=PC_6H_5 \rightarrow (C_2H_5O)P(C_6H_5)_2$ третий член превращается в соответствующее производное пятивалентного фосфора в 13 раз быстрее, а второй член — в 5 раз быстрее, чем первый. В аналогичном ряду тиоэфиров $(RS)_3P \rightarrow (RS)_2PC_6H_5 \rightarrow (RS)P(C_6H_5)_2$ можно ожидать, что присоединение RX или $RCOX$ к фосфору будет максимально затруднено также у первого члена ряда, т. е. у полного тиоэфира. А так как сера образует ониевые соединения несравненно легче кислорода, то здесь появляется вероятность течения реакции с RX или $RCOX$ с промежуточным образованием не фосфониевого, но сульфониевого соединения. В литературе ⁽⁶⁾ имеется одно указание на возможность подобного течения реакции. Таким образом, именно в тиоэфирах $(RS)_3P$ можно было ожидать течения реакции по второй схеме.

Наши опыты подтвердили это предположение. Реакция полных тиоэфиров фосфористой кислоты с галоидными алкилами или ацилами, проведенная в условиях арбузовской перегруппировки, привела к образованию соответствующих сульфидов или тиоэфиров карбоновых кислот и галоидоангидридо-дитиоэфиров фосфористой кислоты:



Это новое направление реакции, как оказалось, не ограничивается случаем полных тиоэфиров фосфористой кислоты, но распространяется на ряд других типов тиоэфиров кислот фосфора.

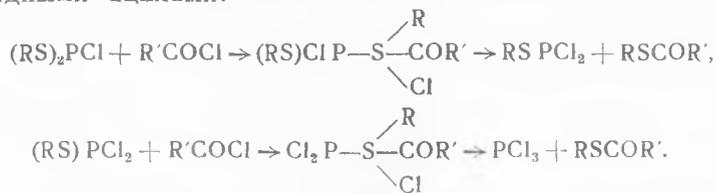
Треххлористый фосфор лишь в самых жестких условиях реагирует с галоидными алкилами ⁽⁷⁾. Есть указание, что CH_3OPCl_2 не реагирует с ClI_3J ⁽³⁾. В отношении $(RO)_2PCl$ не имеется данных, но можно с уверенностью предположить, что если эти хлорангидридоэфиры и способны к присоединению $R'X$, то также лишь с большим трудом и при высокой температуре; поэтому вполне естественно ожидать, что в аналогично построенных хлорангидридоэфирах $RSPCl_2$ и $(RS)_2PCl$ только атом серы окажется способным к присоединению галоидных ацилов, давая сульфониевые соединения, распад которых должен привести к выделению соответствующих тиоэфиров и сначала дихлорангидридоэфиры фосфористой кислоты, а в конечном счете — трех-

Таблица 1

Вещества, взятые в реакцию	Условия проведения реакции	Выделенные продукты реакции	Выходы в %	Константы, т. кип.	Анализ		
					элемент	найдено %	вычислено %
$(C_2H_5S)_3P + C_2H_5J$ $(C_2H_5S)_3P + C_2H_5CH_2Cl$ $(C_2H_5S)_3P + CH_3COCl$ $(C_2H_5S)_3P + C_2H_5J$ $(C_2H_5S)_3P + CH_3COCl$ $(C_2H_5S)_3P + CH_3COCl$	6 час., 180°	$C_6H_5SC_2H_5$	36	202—204°	S	20,3	21,0
	6 час., 190°	$C_6H_5SCH_2C_6H_5$	53	т. пл. 38—40°	S	30,28	30,70
	4 часа, 150°	$C_6H_5SCOCH_3$	52	100° при 10 мм	S	25,65	25,48
	4 часа, 150°	$(C_2H_5)_2S$	—	92—93°	H	5,38	5,31
	4 часа, 150°	$C_2H_5SCOCH_3$	47	113—115°	S	34,90	34,14
	3 часа, 143°	$C_2H_5SCOCH_3$ б) $(C_2H_5S)_2PCl^*$	42	113—115° 84—85° при 5 мм	P Cl	16,25 18,15	16,41 18,65
$(C_2H_5S)_3P + C_2H_5CH_2Cl$	4 часа, 175°	а) $C_2H_5SCH_2C_6H_5$ б) $(C_2H_5S)_2PCl^*$	20 16	$d_4^{20} = 1,2050$ $n_D^{20} = 1,5850$			
				105° при 20 мм 83° при 4 мм			
$(C_2H_5S)_2PCl + CH_3COCl$ $(C_2H_5S)_2PCl + CH_3COCl$ $C_2H_5SPCl_2 + CH_3COCl$ $O = P(SC_2H_5)_3 + CH_3COCl$	2 часа, 150°	а) $C_2H_5SCOCH_3$	30	114—115°	S	43,5	43,7
	1,5 часа, 140°	б) $(C_2H_5S) - PCl_2$ (*) а) $C_2H_5SCOCH_3$	28 30	53° при 10 мм 113—115°			
	3 часа, 160°	б) PCl_3 а) $C_2H_5SCOCH_3$ б) $O = P(SC_2H_5)_2Cl$	40	75—76°			
			66	114—115°			
	40	125° при 11 мм					
	15—20°, несколько месяцев	$(C_2H_5S)_2P - SC_2H_5$ C_2H_5J			т. пл. 125—127°	S C H S P Cl J	30,4 23,21 4,89 32,04 15,14 17,30 34,8

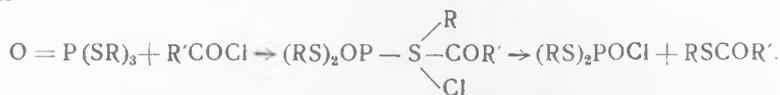
* Вещества, полученные также из трехлористого фосфора и метилмеркаптана в присутствии диметиланилина, обладали теми же константами.

хлористого фосфора. Подобные реакции должны быть осуществимы и с галоидными ацилами:



Наши опыты показали, что эти последние реакции вполне осуществимы.

Наконец, если взять полные тиоэфиры фосфорной кислоты, содержащие пентавалентный фосфор, то сера в них явится единственным элементом, способным к реакции присоединения. И в этом случае можно ожидать образования сульфониевого соединения, распад которого приведет к сульфиду и галоидоангидридо тиоэфире фосфорной кислоты:



Этот процесс был также нами осуществлен.

В отдельных случаях, по видимому, удастся выделить промежуточно образующиеся сульфониевые соединения. Так, в литературе имеется одно указание на выделение кристаллических продуктов присоединения иодистого метила к этиловому, пропиловому и бутиловому тиоэфирам фосфористой кислоты⁽⁸⁾, однако строение этих продуктов присоединения изучено не было. Нам удалось также выделить подобный продукт присоединения: именно, при стоянии длительное время на холоду смеси иодистого этила и тритиоэтилового эфира фосфористой кислоты образуются кристаллы состава $(C_2H_5S)_3P \cdot C_2H_5J$. Для этого соединения, а также для вышеупомянутых иодометилатов, по видимому, согласно изложенному выше, следует приписать строение: $[(RS)_2P - SRR']J$, где $R = C_2H_5, C_3H_7$ или C_4H_9 , а $R' = CH_3$ или C_2H_5 .

Сопоставляя все наши данные, мы делаем вывод, что вполне возможно течение реакции тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора с галоидными алкилами и ацилами не только по схеме арбузовской перегруппировки, т. е. с присоединением и отщеплением по атому фосфора, но и по второй из приведенных выше схем — с присоединением и отщеплением по атому двухвалентной серы. В конкуренции на образование ониевого соединения в этих случаях побеждает сера.

Экспериментальные данные нашего исследования приведены в табл. 1. Реакции проводились в запаянных трубках при нагревании до 140—190°. Продукты разделялись фракционной разгонкой в токе углекислоты в вакууме. Для сравнения хлорангидридо тиоэфиры фосфористой кислоты типа $RSPCl_2$ и $(RS)_2PCl$ синтезировались из треххлористого фосфора и этилмеркаптана в присутствии диметиланилина. Все полученные сульфиды и тиоэфиры карбоновых кислот в литературе описаны: их константы совпадали с приведенными в литературе.

Поступило
9 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, СПб, 1905. ² А. Е. Арбузов, О явлениях катализа в области превращений некоторых соединений фосфора, Казань, 1914. ³ А. Е. Арбузов, ЖРХО, 42, 395, 420 (1910). ⁴ А. Е. Арбузов и Г. Х. Камай, ЖРХО, 61, 2037 (1929). ⁵ М. И. Кабачник и П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 364 (1945). ⁶ A. Michaelis u. G. L. Linke, Ber., 40, 3419, (1907). ⁷ V. Auger C. R., 139, 671 (1904). ⁸ A. L. Lipfert and E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., 60, 2370 (1938). ⁹ П. С. Пищимука, ЖРХО, 44, 1406 (1912).