

Л. З. СОБОРОВСКИЙ, Ю. М. ЗИНОВЬЕВ и М. А. ЭНГЛИН

**ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФОР-УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ В СОПРЯЖЕННОЙ
РЕАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ, ТРЕХХЛОРИСТОГО
ФОСФОРА И КИСЛОРОДА**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 3 V 1949)

До настоящего времени был известен только один пример непосредственного взаимодействия треххлористого фосфора с углеводородом: реакция между бензолом и PCl_3 , описанная А. Е. Арбузовым⁽¹⁾ и Михаэлисом⁽²⁾. Эта реакция протекает лишь при весьма высокой температуре и осуществляется пропусканием смеси паров бензола и треххлористого фосфора через раскаленную фарфоровую или стеклянную трубку.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения взаимодействия треххлористого фосфора с различными углеводородами: парафинами, циклопарафинами, олефинами и некоторыми их производными*.

Было установлено, что треххлористый фосфор в условиях, исключающих присутствие кислорода, не вступает в реакцию с углеводородами с образованием соединений, содержащих фосфор-углеродную связь, как на холоду, так и при температурах ниже 350—400°. Этот процесс не стимулируется также интенсивным освещением реакционной смеси ртутно-кварцевой лампой.

Равным образом не возникает какой-либо заметной реакции с образованием фосфор-углеродной связи при взаимодействии углеводородов с чистой хлорокисью фосфора как в присутствии, так и в отсутствие кислорода.

Однако при одновременном взаимодействии треххлористого фосфора, углеводорода и кислорода весьма легко и гладко уже при обычных температурах имеет место возникновение фосфор-углеродной связи с образованием хлорангидридов алкилфосфиновых кислот ($RP(O)Cl_2$), хлористого водорода и хлорокиси фосфора.

Указанная реакция была подробно изучена на примерах ряда парафиновых углеводородов, а именно: изобутане, пентане, изопентане, 2,3-диметилбутане, гексане, циклогексане, гептане, 2,2,4-триметилпентане (изооктане), причем были выделены и охарактеризованы соответствующие хлорангидриды алкил-фосфиновых кислот.

Эту своеобразную реакцию следует рассматривать как процесс сопряженного окисления треххлористого фосфора и углеводорода, приводящего к образованию фосфор-углеродной связи и хлорокиси фосфора.

Учитывая, что парафиновые и циклопарафиновые углеводороды в обычных условиях кислородом практически не окисляются, можно предположить, что описываемые реакции начинаются с легко протекающего

* В декабре 1948 г. опубликована работа Клейтона и Иенсена⁽³⁾, в которой также описывается реакция некоторых углеводородов с треххлористым фосфором.

процесса окисления треххлористого фосфора, вызывающего сопряженное окисление углеводорода. Этот процесс, по всей вероятности, сопровождается возникновением свободных радикалов, что и приводит к образованию фосфор-углеродной связи.

Рассматриваемые реакции могут быть представлены следующей суммарной схемой:

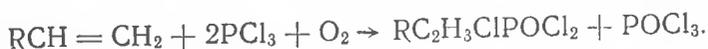


Подобно парафиновым углеводородам, олефины не вступают в реакцию с треххлористым фосфором в отсутствие кислорода, а с хлорокисью фосфора как в отсутствие, так и в присутствии кислорода.

В результате же взаимодействия этиленовых углеводородов, треххлористого фосфора и кислорода получаются хлорангидриды хлоралкилфосфиновых кислот и хлорокись фосфора. Выделения хлористого водорода при этом не наблюдается.

Эти факты позволяют предположить, что механизм рассматриваемых реакций как для парафиновых углеводородов, так и для олефинов является общим.

Реакция с олефинами может быть выражена следующей суммарной схемой:



Реакция осуществлена со следующими олефинами: этиленом, пропиленом, бутиленом и изобутиленом. Свойства полученных при этом хлорангидридов хлоралкилфосфиновых кислот приведены в табл. 1. Изучение продуктов реакции с октиленом и стирилом сильно осложняется значительной полимеризацией этих соединений в условиях реакции.

Таблица 1

Свойства синтезированных хлорангидридов алкил- и хлоралкилфосфиновых кислот

Исходный углеводород	Формула полученного дихлорокислороксифосфина	Т. кип. в °С/мм рт. ст.	Удельн. вес. d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Молекулярн. рефракция	
					най-дено	вычислено
А. Парафины						
Изобутан	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{POCl}_2$	55—57/2	1,2639	1,4660	38,34	38,72
<i>n</i> -пентан	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{POCl}_2$	67—69/2	1,2180	1,4694	43,06	43,34
2-метилбутан	$i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{POCl}_2$	64—65,5/2	1,2246	1,4708	43,12	43,34
<i>n</i> -гексан	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{POCl}_2$	82—84/3	—	—	—	—
2,3-диметилбутан	$i\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{POCl}_2$	75—76/2	1,1733	1,4715	48,40	47,96
Циклогексан	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{POCl}_2$	93—94/2	т. пл. 39—40°	—	—	—
<i>n</i> -гептан	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{POCl}_2$	96—98/2	1,1852	1,4830	52,30	52,58
2,2,4-триметилпентан	$i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{POCl}_2$	81—82/2	1,1329	1,4707	56,97	57,20
Б. Олефины						
Этилен	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{POCl}_2$	86,5—87/2	1,5446	1,4998	34,58	34,36
Пропилен	$\text{C}_3\text{H}_6\text{ClPOCl}_2$	85—87/2	1,4615	1,4930	38,85	38,97
Бутилен	$\text{C}_4\text{H}_8\text{ClPOCl}_2$	85—87/5	1,3950	1,4900	43,40	43,65
Изобутилен *	$i\text{-C}_4\text{H}_8\text{ClPOCl}_2$	78—80/4	—	—	—	—

* Продукт реакции содержал примесь полимеров изобутилена, освободиться от которых не удалось. Поэтому для хлорангидрида хлоризобутилфосфиновой кислоты значение удельного веса и показатель преломления не даны.

Описываемый новый синтез фосфорорганических соединений изучался нами также на примерах некоторых производных углеводов, а именно: дихлорэтане, хлороформе, ацетонитриле, нитрометане.

Найдено, что дихлорэтан и хлороформ, реагируя с треххлористым фосфором в присутствии кислорода, образуют с небольшим выходом соответствующие фосфорорганические соединения. Как ацетонитрил, так и нитрометан не только не реагируют с треххлористым фосфором, но и препятствуют окислению последнего в хлорокись. Однако присутствие ацетонитрила или нитрометана не мешает реакции между углеводородом, треххлористым фосфором и кислородом, в результате которой образуются соответствующие хлорангидриды алкилфосфиновых кислот и хлорокись фосфора. Бензол в описанных условиях в реакцию с треххлористым фосфором не вступает.

Во всех случаях опыты проводились в стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником, газоподводящей трубкой с пористой пластинкой и термометром.

Треххлористый фосфор и жидкий углеводород помещались в реактор и в смесь пропускался кислород со скоростью около 2 л в час. Реакция сопровождалась выделением тепла, температура реакционной смеси повышалась с 20 до 40—70°, в зависимости от взятого углеводорода. Процесс заканчивался после прекращения разогревания реакционной смеси. Реакции с газообразными углеводородами осуществлялись пропусканием смеси углеводорода и кислорода в треххлористый фосфор, помещенный в реактор.

По окончании реакции отгонялись непрореагировавшие треххлористый фосфор, углеводород, а также хлорокись фосфора. Высококипящий остаток перегонялся затем в вакууме. Выход хлорангидридов алкил- и хлоралкилфосфиновых кислот достигал 55—60% теоретического, считая на прореагировавший углеводород (за исключением хлорангидрида хлорэтилфосфиновой кислоты, выход которого незначителен).

В табл. 1 приводятся свойства синтезированных указанным способом хлорангидридов алкил- и хлоралкилфосфиновых кислот.

Поступило
29 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Арбузов, О явлениях катализа в области некоторых соединений фосфора, 1914. ² А. Michaelis, Ann., 181, 265 (1876). ³ J. O. Clayton and W. L. Jensen, Journ. Am. Chem. Soc., 70, 3880 (1948).