

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

**ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ РЕАКЦИИ
ТРЕХХЛОРИСТОГО ФОСФОРА И КИСЛОРОДА С УГЛЕВОДОРОДАМИ,
ИХ ХЛОРПРОИЗВОДНЫМИ И С ПРОСТЫМИ ЭФИРАМИ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 22 IV 1950)

Ранее нами было найдено ⁽¹⁾, что при взаимодействии парафиновых и циклопарафиновых углеводородов с треххлористым фосфором образуются соответствующие дихлорангидриды алкилфосфиновых кислот, хлорокись фосфора и хлористый водород:



В настоящем сообщении излагаются результаты изучения реакций треххлористого фосфора и кислорода с хлорпроизводными углеводородов и с простыми эфирами, а также рассматривается механизм всех этих реакций.

Установлено, что хлоропроизводные углеводородов, подобно самим углеводородам, реагируют с треххлористым фосфором и кислородом с образованием дихлорангидридов хлоралкилфосфиновых кислот по схеме:



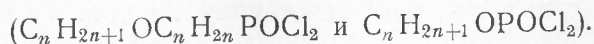
Реакция осуществлялась с дихлорэтаном и монохлорпроизводными этана, пропана, бутана и октана, причем было замечено, что продукты реакции состоят из смеси изомерных дихлорангидридов хлоралкилфосфиновых кислот.

Из продуктов реакции с 1-хлорбутаном, путем тщательной ректификации выделены и охарактеризованы все четыре возможные изомеры дихлорангидридов хлорбутилфосфиновой кислоты.

Наличие изомеров наблюдается также и в продуктах реакции самих парафиновых углеводородов с треххлористым фосфором и кислородом. Соотношение выходов образовавшихся изомеров указывает на то, что наиболее легко C—P-связь возникает с третичными и вторичными углеродными атомами и труднее с первичными (см. табл. 1).

Различная подвижность атомов водорода в молекулах углеводородов и их хлорзамещенных в условиях этой реакции доказывается также различными выходами хлоралкилоксидихлорфосфинов, полученных при реакциях с изомерными моногалогенированными алканами (см. табл. 2).

Более сложно протекает реакция треххлористого фосфора и кислорода с простыми эфирами. В этом случае, изученном на примерах реакций с диэтиловым и нормальным дибутиловым эфирами, выделены два типа фосфорсодержащих соединений, а именно дихлорангидриды алкоксиалкилфосфиновых и алкилфосфорных кислот*



* При реакции с дибутиловым эфиром установлено образование 1-хлорбутана в качестве побочного продукта.

Таблица 1

Формула выделенных хлорангидридов	Т. кип. в °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Молей на 1 моль полу- чен. дихлор- ангидрида
				найд.	выч.	
Реакция с 1-хлорбу- таном						
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{POCl}_2$. . .	110—113/2	1,3952	1,4950	43,77	43,59	0,160
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{POCl}_2)\text{CH}_3$. . .	95—98/2	1,4028	1,4963	43,57	43,59	0,540
$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{POCl}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$. . .	84,5—85,5/2	1,3948	1,4946	43,68	43,59	0,205
$\text{ClCH}(\text{POCl}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. . .	78—79/2	1,3779	1,4886	43,84	43,59	0,095
Реакция с пропаном						
$(\text{CH}_3)_2\text{CHPOCl}_2$	71,5—72,5/11	1,2979	1,4750	34,28	34,11	0,731
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{POCl}_2$	76—77/11	1,2922	1,4630	34,31	34,11	0,269
Реакция с 2-метил- пропаном						
$(\text{CH}_3)_3\text{CPOCl}_2$	78—80/15	Т. пл. 116—116,5°				
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{POCl}_2^*$	61—62/2	1,2393	1,4676	39,07	38,73	
Реакция с 2,3-диметил- бутаном						
$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{POCl}_2)(\text{CH}_3)_2$. . .	81,5—84/2	1,1882	1,4728	47,91	47,96	0,918
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{POCl}_2$.	85—87/2	1,1796	1,4720	48,19	47,96	0,082

* Дихлорангидрид 2-метилпропанфосфиновой кислоты — (1), полученный из $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ известного строения (синтезирован из $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ и $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{ONa})$), имел константы, совпадающие с приведенными в таблице.

Таблица 2

Формула исходного хлоралкана	Брутто-формула полученного дихлорангидрида хлор- алкилфосфиновой кислоты	Т. кип. в С/мм рт. ст.	Выход суммы изомеров в % от теории по взятому хлор- алкилу
$\text{CH}_3\text{ClCH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{ClCHClPOCl}_2$	70—72/2	3,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{ClPOCl}_2$	65—75/2*	8,1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{ClPOCl}_2$	65—100/2*	27,3
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$		80—95/2*	16,1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{ClPOCl}_2$	85—120/4*	47,2
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$		80—100/3*	33,2
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$		73/2	3,3
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ClPOCl}_2$	140—170/4*	43,5

* Приведены температуры кипения смеси изомерных дихлорангидридов.

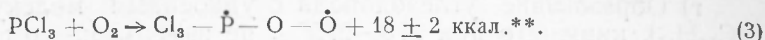
Так например, при реакции дибутилового эфира (1 моль) с PCl_3 (3 моля) и кислородом получено 0,13 моля $\text{C}_4\text{H}_9\text{OPOCl}_2$ и 0,20 моля $\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9\text{POCl}_2$.

Образование дихлорангидридов алкоксиалкилфосфиновых кислот при реакциях треххлористого фосфора и кислорода с простыми эфирами показывает, что последние также реагируют подобно углеводородам.

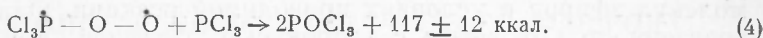
На основании изложенного можно прийти к заключению, что изученные реакции треххлористого фосфора и кислорода с предельными и этиленовыми углеводородами, циклопарафинами, хлоралкилами и простыми эфирами протекают, по видимому, по единому механизму.

Основным процессом, обуславливающим во всех рассматриваемых реакциях возникновение фосфор-углеродной связи, является реакция окисления треххлористого фосфора и, в первую очередь, присоеди-

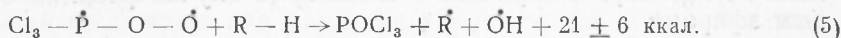
ние к PCl_3 молекулы кислорода, приводящее к образованию промежуточного, чрезвычайно активного продукта перекисного типа, обладающего свойствами свободного радикала. Строение этого соединения можно представить в виде бирадикала $\text{Cl}_3\dot{\text{P}}-\text{O}-\text{O}^*$



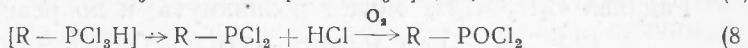
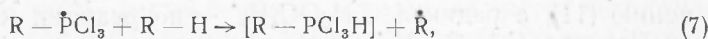
Указанный бирадикал при столкновении с другой молекулой PCl_3 превращается в хлорокись фосфора, являющуюся единственным продуктом реакции PCl_3 и кислорода***



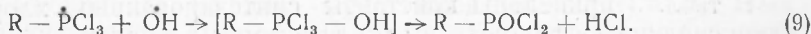
Если же в реакционной смеси присутствует углеводород (или его производное), то взаимодействие последнего с указанным бирадикалом вызывает возникновение новых радикалов, превращения которых приводят далее к образованию молекулы $\text{R}-\text{POCl}_2$. Эти превращения могут протекать в самых разнообразных направлениях, свойственных свободорадикальным реакциям. Ниже приводятся возможные примеры схем указанных процессов:



Последующие превращения радикала $\text{R}\dot{\text{P}}\text{Cl}_3$ могут протекать по схемам:



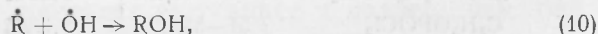
или



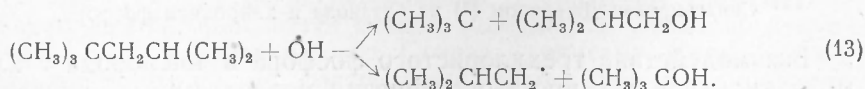
На свободорадикальный характер этих реакций указывают также следующие наблюдения:

а) Рассматриваемые процессы протекают с достаточно большой скоростью даже при весьма низких температурах (-90 — -70°).

б) Образование галогидных алкилов ($i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ и $i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$) при реакциях изопентана и изооктана с PCl_3 и O_2 :



в) Выделение хлористого бутила и изобутилоксидихлорфосфина при реакции изооктана с PCl_3 и O_2 . В этом случае течение свободорадикального процесса можно выразить, например, следующим образом:



* Указанное соединение можно рассматривать и как биполярный ион $\text{Cl}_3\dot{\text{P}}-\text{O}-\dot{\text{O}}$ (в соответствии с терминологией, предложенной Н. Д. Зелинским).

** Для вычисления тепловых эффектов этой и последующих реакций мы пользовались данными для энергии связи $\text{P}-\text{O}$ и $\text{P}=\text{O}$ соответственно, 80 ± 2 ккал. и 156 ± 6 ккал., приведенными в работе Дейнтон⁽²⁾.

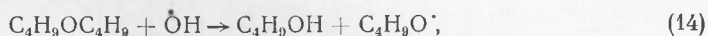
*** Процесс непосредственного окисления треххлористого фосфора кислородом (или воздухом) не освещен до настоящего времени в литературе.

Радикалы $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ далее по схемам (6) и (9) превращаются в соответствующие изомерные хлорангидриды изобутилфосфиновых кислот, а спирты по уравнениям (11) и (12) — в эфиры изобутилхлорфосфорных кислот.

г) Образование углеводорода с удвоенным молекулярным весом ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}$), кипящего при $270-272^\circ$ и не замерзающего при -30° , полученного при реакции толуола с PCl_3 и O_2 , возникновение которого можно объяснить только появлением радикалов $\text{C}_7\text{H}_7\cdot$.

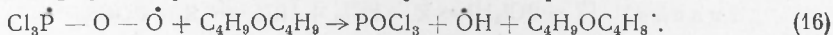
Образование хлорангидридов алкилфосфорных кислот при реакциях эфиров с PCl_3 и O_2 можно было бы объяснить расщеплением молекул эфиров в условиях проводимой реакции. Однако ни при нагревании до 170° эфира с хлорокисью фосфора или с треххлористым фосфором в запаянных трубках в течение 7 часов, ни при 5-часовом пропускании сухого хлористого водорода через эти смеси при комнатной температуре какого-либо изменения исходных реагентов не наблюдалось.

Следовательно, возникновение соединений ROPOCl_2 нельзя объяснить простым расщеплением молекул исходных эфиров. Это явление также можно объяснить свободорадикальными процессами, выражаемыми, например, следующими схемами (в случае реакции с *n*-бутиловым эфиром):



Образующийся по этим схемам бутанол реагирует далее по уравнению (11), а радикал $\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_8\cdot$ — по реакции (6).

Радикал $\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_8\cdot$ может возникнуть и по реакции



В табл. 3 приведены константы синтезированных хлорангидридов алкоксиалкилфосфиновых и алкилфосфорных кислот.

Таблица 3

Формула синтезированных соединений	Т. кип. в °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR	
				найд.	выч.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{POCl}_2$	78—81/2	1,3073	1,4660	40,45	40,37
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_8\text{POCl}_2$	88—114/2 *	1,2841	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OPOCl}_2$	51—52/10	1,3804	1,4350	30,80	31,13
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OPOCl}_2^{**}$	53—54/10	1,3855	1,4348	30,67	31,13
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OPOCl}_2$	53—55/2	1,2669	1,4460	40,20	40,37
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OPOCl}_2^{***}$	90/17	$d_{11}^{111}, 2711$	$n_{D1}^{111}, 4453$	—	—

* Широкие пределы температур кипения объясняются наличием изомеров. Для вещества определен молекулярный вес: найдено 257, вычислено 247.

** Синтезирован из этанола и хлорокиси фосфора (для сравнения констант).

*** Синтезирован Джераром ⁽³⁾ из бутанола и хлорокиси фосфора.

Взаимодействие треххлористого фосфора и кислорода с хлористыми алкилами или с простыми эфирами проводилось в условиях, описанных для парафиновых углеводородов ⁽¹⁾.

Поступило
18 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев и М. А. Энглиц, ДАН, 67, 293 (1949). ² F. S. Dainton, Trans. Farad. Soc., 43, 244 (1947). ³ W. Gerrard, Journ. Chem. Soc. (London), 1940, 1464.