

Б. М. МИХАЙЛОВ и Н. Ф. КУЧЕРОВА

## СИНТЕЗ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ЛИТИЕВЫХ РЕАКТИВОВ

(Представлено академиком А. И. Абrikосовым 14 VII 1950)

Карбоциклические фосфорные соединения со связью между атомом фосфора и ароматическим ядром представлены до настоящего времени только производными бензола и нафталина, более же сложные соединения, в которых конденсированная система содержит свыше двух бензольных колец, до сих пор не получены.

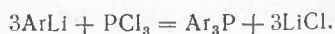
Задавшись целью получить фосфорорганические соединения многоядерных углеводородов, мы предприняли систематическое испытание известных методов синтеза фосфорных производных и на примере с антраценом убедились в их непригодности в применении к многоядерным системам. Так, оказалось, что антрацен не вступает в реакцию с треххлористым фосфором в присутствии хлористого алюминия; с пятихлористым фосфором антрацен реагирует с образованием хлорпроизводных, а не фосфорных соединений<sup>(1)</sup>, как можно было ожидать на основании аналогий с непредельными углеводородами; не при этом, очевидно, в данном случае метод получения алкил- и арилметилфосфиновых кислот по А. Е. Арбузову<sup>(2)</sup> из-за малой подвижности галоида в галоидопроизводных ароматических углеводородов; не удастся получить фосфорные производные антрацены и при действии магнийорганического реактива на треххлористый фосфор<sup>(3)</sup>. Тогда мы приступили к выяснению возможности использования литиевых реактивов для синтеза фосфорных соединений и нашли, что они являются весьма эффективным средством для получения различных классов карбоциклических фосфорорганических соединений.

С помощью литиевых реактивов удастся получать триарилфосфины, окиси триарилфосфинов и арилфосфиновые кислоты, причем не только производные моно- и бициклических углеводородов, доступные с помощью других различных методов синтеза, но и производные трициклических и тетрациклических углеводородов, до сих пор не описанные.

Метод получения перечисленных групп фосфорных соединений заключается в действии литиевых производных ароматических углеводородов на треххлористый фосфор (для получения триарилфосфинов), хлорокись фосфора (для получения окисей триарилфосфинов) или на пиперидин-N-оксихлорфосфин (для получения арилфосфиновых кислот).

Для каждой группы соединений метод предварительно испытывался на простейших, модельных представителях — фениллитие и  $\alpha$ -нафталитие, а затем распространялся на более сложные соединения.

С треххлористым фосфором литийарилы реагируют с образованием триарилфосфинов по уравнению:



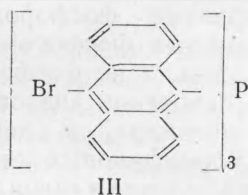
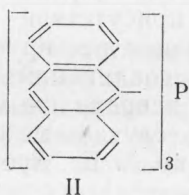
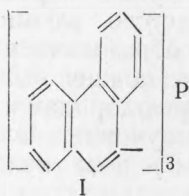
Реакция проводится путем прибавления к эфирному раствору треххлористого фосфора эфирного раствора или суспензии в эфире литий-органического соединения, полученного из галоидного арила и металлического лития (фениллитий и  $\alpha$ -нафтиллитий) или *n*-бутиллития (прочие литийарилы).

При действии 3 эквивалентов фениллития на треххлористый фосфор удается получить трифенилфосфин с выходом 61% от теории. При применении магнийорганического соединения Пфейфер<sup>(4)</sup> получал трифенилфосфин с плохим выходом (около 12%) и значительный выход фосфина получается только при употреблении избытка фенилмагний-бромид<sup>(5)</sup>.

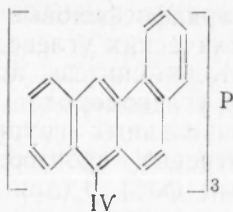
С  $\alpha$ -нафтиллитием реакция протекает менее гладко и приводит к образованию три-( $\alpha$ -нафтил)-фосфина (т. пл. 278—280°) с 27% выходом. Это соединение было описано Аншютцем и сотрудниками<sup>(3)</sup>, получившими его из  $\alpha$ -нафтилмагнийбромид<sup>(3)</sup> и треххлористого фосфора.

При действии 9-фенантриллития на треххлористый фосфор получается три-(9-фенантрил)-фосфин (I) с выходом 72% от теории, кристаллизующийся из толуола в виде бесцветных пластинок с т. пл. 374—376° (найденно %: P 5,12; C<sub>42</sub>H<sub>27</sub>P; вычислено %: P 5,53).

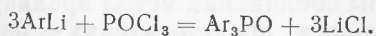
Из антраценовых производных нами были синтезированы три-(9-антрил)-фосфин (II) и три-(9-бромантрил-10)-фосфин (III). Первое из них, полученное из 9-антиллития с выходом в 20%, представляет собой оранжево-красные пластинки с т. пл. 270—273° (найденно %: P 5,71; C<sub>42</sub>H<sub>27</sub>P; вычислено %: P 5,53); второе соединение, полученное из 9-бромантрил-10-лития, кристаллизуется из толуола в виде оранжево-желтых мелких кристаллов с т. пл. 206—208° (найденно %: P 3,48; C<sub>42</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>3</sub>P; вычислено %: P 3,88).



Аналогичным путем был синтезирован три-(1,2-бензантрил)-фосфин (IV) с выходом 54,6% от теории, считая на исходный при приготовлении литийорганического соединения 10-бром-1,2-бензантрацен. Вещество, очень трудно растворимое в органических растворителях, представляет собой мелкие желтые пластинки с т. пл. 192—194° (найденно %: P 4,49; C<sub>54</sub>H<sub>33</sub>P; вычислено %: P 4,35).



Взаимодействие в эфирной среде литийариллов и хлорокиси фосфора приводит к образованию окисей триарилфосфинов, согласно уравнению:



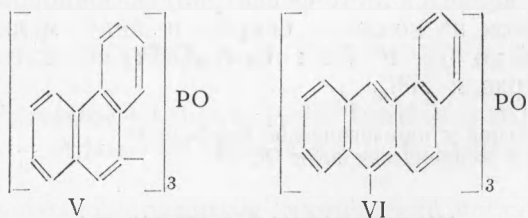
Окись трифенилфосфина была получена этим методом с 65% выходом, т. е. с таким же, как и при применении реактива Гриньяра<sup>(6)</sup>.

Окись три-( $\alpha$ -нафтил)-фосфина, получаемая и с помощью магний-органических соединений<sup>(7)</sup> (без указания выхода), образуется при

действии  $\alpha$ -нафтиллития на хлорокись фосфора с выходом в 38% теоретического.

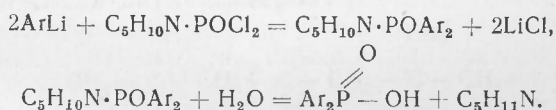
Окись три-(9-фенантрил)-фосфина (V) была синтезирована с выходом 49% теоретического; она представляет собой бесцветное мелкокристаллическое вещество с т. пл. 354—356° (найдено %: P 5,48;  $C_{42}H_{27}PO$ ; вычислено %: P 5,36).

Данным методом удалось также получить окись три-(1,2-бензантрил)-фосфина (VI) с 65% выходом, представляющую собой светложелтые мелкие пластинки (из смеси бензола с эфиром) с т. пл. 191—193° (найдено %: P 4,36;  $C_{54}H_{33}PO$ ; вычислено %: P 4,26).



При реакции между литиевыми реактивами и хлорокисью фосфора обмен всех атомов галоида в фосфорном соединении на радикалы происходит при самых различных соотношениях реагентов, и ни в одном случае нам не удавалось приостановить реакции на промежуточной стадии образования хлорангидрида диарилфосфиновой кислоты, как это удается при взаимодействии хлорокиси фосфора и магниевых реактивов (<sup>7, 8</sup>) при применении избытка хлорокиси.

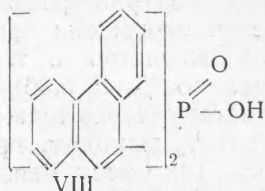
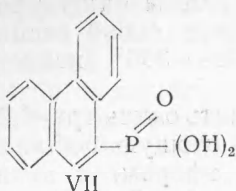
С целью распространения метода синтеза фосфорорганических соединений с помощью литиевых реагентов на арилфосфиновые кислоты нами было изучено действие литийариллов на пиперидин-N-оксихлорфосфин, которое могло привести, основываясь на аналогии с поведением реактивов Гриньяра, к образованию диарилфосфиновых кислот. Оказалось, что литийарилы — фениллитий и  $\alpha$ -нафтиллитий — реагируют с пиперидин-N-оксихлорфосфином и дают при этом пиперидиновые производные диарилфосфиновых кислот, которые при гидролизе превращаются соответственно в дифенилфосфиновую кислоту (т. пл. 192—194°, выход 64%) и ди-(нафтил)-фосфиновую кислоту (т. пл. 198—200°, выход 51%), согласно следующим уравнениям:



Михаэлис и Вегнер (<sup>9</sup>), получавшие данные кислоты действием реактивов Гриньяра на пиперидин-N-оксихлорфосфин, не приводят выходов, хотя отмечают, что они хороши. Остальные существующие методы получения дифенил- и ди-( $\alpha$ -нафтил)-фосфиновой кислоты уступают методам с применением металлоорганических соединений. Сюда относятся: получение дифенилфосфиновой кислоты взаимодействием фосфенилхлорида и дифенилртути (<sup>10</sup>) или гидролизом фосфенилхлорида (<sup>11</sup>), получение динафтилфосфиновой кислоты из ди- $\alpha$ -нафтилртути и треххлористого фосфора (<sup>12</sup>).

При действии двух эквивалентов 9-фенантриллития на один эквивалент пиперидин-N-оксихлорфосфина образуются две кислоты, которые удается легко разделить благодаря совершенно различной растворимости в воде их натриевых солей. Кислота, дающая легко растворимую соль, оказалась 9-фенантрилфосфиновой кислотой (VII), представляющей собой бесцветные иглы с т. пл. 228—230° (найдено %: P 11,87;

$C_{14}H_{11}O_3P$ ; вычислено %: P 12,06). Получается этой кислоты 33% от теории. Вторая кислота, дающая почти нерастворимую в воде



натриевую соль, является ди-(9-фенантрил)-фосфиновой кислотой (VIII), кристаллизующейся из водного спирта в виде мелких бесцветных пластинок (найдено %: P 7,41;  $C_{28}H_{19}O_2P$ ; вычислено %: P 7,31). Выход кислоты равен 47%.

Институт нормальной и патологической морфологии  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
20 VI 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. М. Михайлов и М. Ш. Промыслов, ЖОХ, 20, 338 (1950).
- <sup>2</sup> А. Е. Арбузов, ЖРФХО, 38, 687 (1906); Б. П. Луговкин и Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 56 (1950).
- <sup>3</sup> L. Anschutz, H. Kraft u. K. Schmidt, App., 542, 14 (1939).
- <sup>4</sup> P. Pfeiffer, Ber., 37, 4220 (1904).
- <sup>5</sup> J. Dodonow u. H. Medox, Ber., 61, 940 (1928).
- <sup>6</sup> V. Grignard et R. Sovard, C. R., 192, 592 (1931).
- <sup>7</sup> M. Souvage, C. R., 139, 674 (1904).
- <sup>8</sup> G. Kosolapoff, Journ. Am. Chem. Soc., 64, 2982 (1942).
- <sup>9</sup> A. Michaelis u. F. Wegner, Ber., 48, 316 (1915).
- <sup>10</sup> A. Michaelis u. F. Graeff, Ber., 8, 1304 (1875).
- <sup>11</sup> H. Götter u. A. Michaelis, Ber., 11, 883 (1878).
- <sup>12</sup> W. Kelbe, Ber., 11, 1502 (1878).