

ХИМИЯ

Б. М. МИХАЙЛОВ и Н. Ф. КУЧЕРОВА

**СИНТЕЗ ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С ПОМОЩЬЮ ЛИТИЕВЫХ РЕАКТИВОВ**

(Представлено академиком А. И. Абрикосовым 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 фосфороганические 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⁽¹⁾, как можно было ожидать на основании аналогий с непредельными углеводородами; неприменим, очевидно, в данном случае метод получения алкил- и арилметилфосфиновых кислот по А. Е. Арбузову⁽²⁾ из-за малой подвижности галоида в галоидопроизводных ароматических углеводородов; не удается получить фосфорные производные антрацена и при действии магнийорганического реагента на треххлористый фосфор⁽³⁾. 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 фосфороганических соединений.

С помощью литиевых реагентов удается получать триарилфосфины, окиси триарилфосфинов и арилфосфиновые кислоты, причем не только производныеmono- 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 α -нафтальлитие, а затем распространялся на более сложные соединения.

С треххлористым фосфором литийарилы реагируют с образованием триарилфосфинов по уравнению:



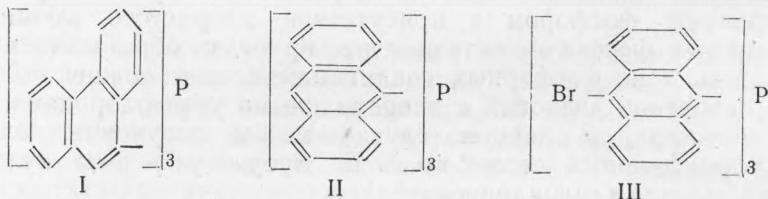
Реакция проводится путем прибавления к эфирному раствору треххлористого фосфора эфирного раствора или суспензии в эфире литий-органического соединения, полученного из галоидного арила и металлического лития (фениллитий и α -нафтиллитий) или n -бутиллития (прочие литийарилы).

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

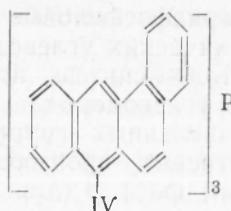
С α -нафтиллитием реакция протекает менее гладко и приводит к образованию три-(α -нафтил)-фосфина (т. пл. 278—280°) с 27% выходом. Это соединение было описано Анишюцием и сотрудниками⁽³⁾, получившими его из α -нафтилмагнийбромида и треххлористого фосфора.

При действии 9-фенантриллития на треххлористый фосфор получается три-(9-фенантрил)-фосфин (I) с выходом 72% теории, кристаллизующийся из толуола в виде бесцветных пластинок с т. пл. 374—376° (найдено %: Р 5,12; C₄₂H₂₇P; вычислено %: Р 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-антрillития с выходом в 20%, представляет собой оранжево-красные пластинки с т. пл. 270—273° (найдено %: Р 5,71; C₄₂H₂₇P; вычислено %: Р 5,53); второе соединение, полученное из 9-бромантрил-10-лития, кристаллизуется из толуола в виде оранжево-желтых мелких кристаллов с т. пл. 206—208° (найдено %: Р 3,48; C₄₂H₂₄Br₃P; вычислено %: Р 3,88).



Аналогичным путем был синтезирован три-(1,2-бензантрил)-фосфин (IV) с выходом 54,6% 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° (найдено %: Р 4,49; C₅₄H₃₃P; вычислено %: Р 4,35).



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



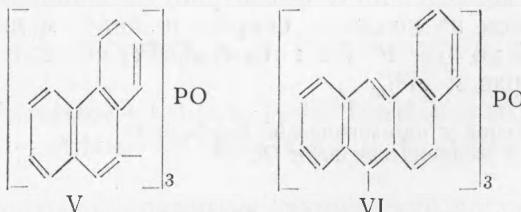
Окись трифенилфосфина была получена этим методом с 65% выходом, т. е. с таким же, как и при применении реактива Гриньара⁽⁶⁾.

Окись три-(α -нафтил)-фосфина, получаемая и с помощью магнийорганических соединений⁽⁷⁾ (без указания выхода), образуется при

действии α -нафтиллития на хлорокись фосфора с выходом в 38% теоретического.

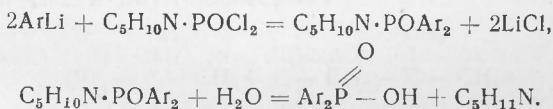
Окись три-(9-фенантрил)-фосфина (V) была синтезирована с выходом 49% теоретического; она представляет собой бесцветное мелко-кристаллическое вещество с т. пл. 354—356° (найдено 0%; Р 5,48; $C_{42}H_{37}PO$; вычислено 0%; Р 5,36).

Данным методом удалось также получить окись три-(1,2-бензантрил)-фосфина (VI) с 65% выходом, представляющую собой светло-желтые мелкие пластинки (из смеси бензола с эфиром) с т. пл. 191—193° (найдено 0%; Р 4,36; $C_{54}H_{33}PO$; вычислено 0%; Р 4,26).



При реакции между литиевыми реагентами 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 реагентов^(7, 8) при применении избытка хлорокиси.

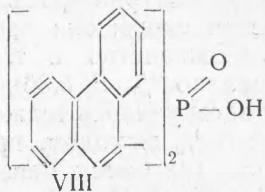
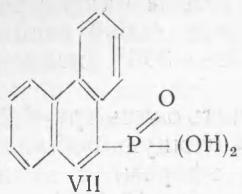
С целью распространения метода синтеза фосфорганических соединений с помощью литиевых реагентов на арилфосфиновые кислоты нами было изучено действие литийарилов на пиперидин-N-оксихлорфосфин, которое могло привести, основываясь на аналогии с поведением реагентов Гриньара, к образованию диарилфосфиновых кислот. Оказалось, что литийарилы — фениллитий и α -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⁽⁹⁾, получавшие данные кислоты действием реагентов Гриньара на пиперидин-N-оксихлорфосфин, не приводят выходов, хотя отмечают, что они хороши. Остальные существующие методы получения дифенил- и ди-(α -нафтил)-фосфиновой кислоты уступают методам с применением металлоорганических соединений. Сюда относятся: получение дифенилфосфиновой кислоты взаимодействием фосфенилхлорида и дифенилртутти⁽¹⁰⁾ или гидролизом фосфенилхлорида⁽¹¹⁾, получение динафтилфосфиновой кислоты из ди- α -нафтилртутти и треххлористого фосфора⁽¹²⁾.

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 0%; Р 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 0%; Р 7,41; $C_{28}H_{19}O_2P$; вычислено 0%; Р 7,31). Выход кислоты равен 47%.

Институт нормальной и патологической морфологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
20 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Михайлов и М. Ш. Промыслов, ЖОХ, 20, 338 (1950).
² А. Е. Арбузов, ЖРФХО, 38, 687 (1906); Б. П. Луговкин и Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 56 (1950). ³ L. Anschutz, H. Kraft и K. Schmidt, Апп., 542, 14 (1939). ⁴ P. Pfeiffer, Ber., 37, 4220 (1904). ⁵ J. Dodonow и H. Medox, Ber., 61, 910 (1928). ⁶ V. Grignard et R. Sovard, C. R., 192, 592 (1931). ⁷ M. Souvage, C. R., 139, 674 (1904). ⁸ G. Kosolapoff, Journ. Am. Chem. Soc., 64, 2982 (1942). ⁹ A. Michaelis и F. Wegner, Ber., 48, 316 (1915). ¹⁰ A. Michaelis и F. Graeff, Ber., 8, 1304 (1875). ²¹ H. Götter и A. Michaelis, Ber., 11, 883 (1878). ¹² W. Keilе, Ber., 11, 1502 (1878).