

М. И. КАБАЧНИК и Е. С. ШЕПЕЛЕВА

О РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ С ГАЛОИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 4 VII 1950)

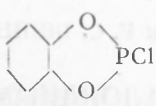
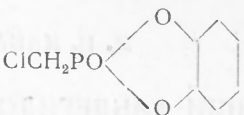
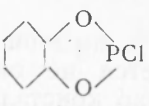
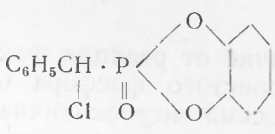
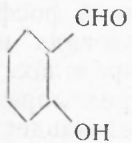
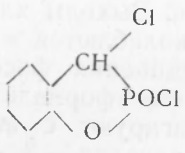
В 1948 г., исследуя вопрос о механизме реакции альдегидов с треххлористым фосфором, мы нашли ⁽¹⁾, что треххлористый фосфор реагирует с бензальдегидом при нагревании в запаянной трубке до 200° с образованием с хорошим выходом хлорангидрида α -хлорбензилфосфиновой кислоты:



В отличие от реакции Фоссека ⁽²⁾, по этой реакции из альдегида и треххлористого фосфора образуется не оксифосфиновая кислота, обычно весьма гигроскопичная, плохо кристаллизующаяся и поэтому трудно выделяемая в чистом виде, а хорошо перегоняющийся в вакууме хлорангидрид α -хлоркислоты, который при помощи известных реакций легко может быть превращен в разнообразные производные α -замещенной фосфиновой кислоты.

Представляло интерес выяснить, в какой мере общей является найденная нами реакция, в частности, распространить ее на разнообразные альдегиды и галоидные соединения трехвалентного фосфора. Наше исследование показало, что эта реакция является в значительной степени общей. Выходы хлорангидридов α -хлорзамещенной фосфиновой кислоты колеблются в зависимости от природы альдегида и галоидного соединения фосфора в довольно широких пределах. Так, в то время как формальдегид или бензальдегид с треххлористым фосфором реагируют с выходом в 60%, с *m*-нитробензальдегидом выход очень невелик — 3—7%. Альфатические альдегиды реагируют не гладко: выделяется много хлористого водорода, что указывает на побочную реакцию, повидимому, конденсации альдегида по кротоновому типу под влиянием треххлористого фосфора как водоотнимающего средства.

Хлораль ни при каких условиях, вплоть до самых жестких, не вступил в реакцию с треххлористым фосфором. Так, при нагревании эквивалентной смеси хлорала и треххлористого фосфора до 270° в течение 5 час. при перегонке реакционной смеси не обнаружено ничего, кроме исходных веществ. Ароматические альдегиды вступают в эту реакцию несравненно лучше, причем продукт реакции легко выделяется в чистом виде. Однако *n*-диметиламинобензальдегид хотя и реагирует с треххлористым фосфором, но при этом образуется так много смолы, что выделить продукт реакции нам пока не удалось. Реакция *m*-нитробензальдегида с треххлористым фосфором сопровождается параллельно протекающей реакцией окисления последнего; образуется много темноокрашенных продуктов восстановления нитробензальдегида, и выход нормального продукта реакции невелик.

Альдегид	Галогидн. соед. фосфора	Продукт реакции	Выход в %
CH_2O	PCl_3	$\text{ClCH}_2\text{POCl}_2^*$	60
CH_2O			48
CH_2O	PBr_3	$\text{BrCH}_2\text{POBr}_2$	7,5
$(\text{CH}_3\text{CHO})_3$	PCl_3	$\text{CH}_3\text{CHClPOCl}_2^*$	14
CH_3CHO	PCl_3	$\text{CH}_3\text{CHClPOCl}_2$	16
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	PCl_3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHClPOCl}_2$	10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	PCl_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClPOCl}_2$	62
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(=\text{O})\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$			24
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	PCl_3	$\text{C}_7\text{H}_7\text{CHClPOCl}_2$	35
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	PCl_3	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHClPOCl}_2$	40
$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	PCl_3	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Cl})_2\text{POCl}_2$	3—7
	PCl_3		40
CCl_3CHO	PCl_3	—	0

* Были недавно получены А. Я. Якубовичем и В. А. Гинсбургом другим путем (3).

** При 40°.

Салициловый альдегид при нагревании с треххлористым фосфором выделяет много хлористого водорода; после нагревания в запаянной трубке в течение 2,5 час. до 185—200° образуется темная смолистая масса, из которой в вакууме легко выгоняется хорошо кристаллизующийся циклический хлорангидрид

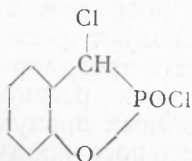
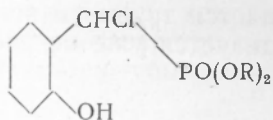


Таблица 1

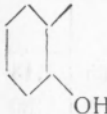
Т. пл. в °С	Т. кип. °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Р		С		Н	
				найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
—	77—78/10	1,6361	1,4978	18,13	18,52	—	—	—	—
53—57	120/2	—	—	14,94	15,16	—	—	—	—
—	123—4/6	2,6762	1,6100	Вг найд. 79,90, Вг выч. 79,73					
—	71—2/6	1,5134	1,4911	17,18	17,09	13,92	13,22	2,21	2,20
—	107/13	1,3598	1,4885	—	—	—	—	—	—
60—61	124—6/2	1,4534**	1,5666**	12,83	12,73	—	—	—	—
60—63	208—10/2	—	1,5927	8,46	8,65	—	—	—	—
нерезко ~123	181/2	—	—	10,91	11,05	54,96	55,62	3,79	3,59
52—54	129,5—30,5/0,5	—	—	12,56	12,05	37,73	37,28	3,35	3,13
58—60,5	144—4,5/1,5	—	—	11,47	11,15	30,31	30,22	1,91	1,80
62,5—64,5	116/1	—	—	—	—	—	—	—	—
—	138—40/2,5	1,5392	1,5760	13,97	13,91	37,26	37,66	2,33	2,24
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

При действии спиртов последний превращается в нециклический эфир *о*-окси- α -хлорбензилфосфиновой кислоты



Полученные хлорангидриды хлоралкилфосфиновых кислот при действии воды или спиртов гладко превращаются в свободные хлоралкилфосфиновые кислоты или им соответствующие эфиры.

Таблица 2

Ф о р м у л а	Т. пл. в °С	Т. кип. °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Р		С		Н	
					найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
$\text{ClCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2^*$	86— 7,5	—	—	—	23,70	23,75	9,30	9,20	3,03	3,07
$\text{ClCH}_2\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$. . .	—	59— 60/1	1,3283	1,4425	—	—	22,42	22,71	4,98	5,09
$\text{ClCH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^*$. .	—	101/5	1,1992	1,4415	—	—	32,10	32,17	6,21	6,48
$\text{CH}_3\text{CHClPO}(\text{OH})_2^*$. .	98—9	—	—	—	21,86	21,45	—	—	—	—
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHClPO}(\text{OH})_2$. .	86—7	—	—	—	—	—	27,61	27,82	5,64	5,79
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClPO}(\text{OH})_2^{(1)}$.	134	—	—	—	15,25	15,02	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClPO}(\text{OCH}_3)_2^{(1)}$	—	127/1	1,2834	1,5298	12,91	13,20	45,90	46,05	5,14	5,13
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^{(1)}$	—	128— 9/11/4	1,1920	1,5125	11,73	11,71	49,79	50,28	6,13	6,09
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHClPO}(\text{OH})_2$	152—3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHClPO}(\text{OH})_2$	150— 1,5	—	—	—	—	—	43,46	43,53	4,73	4,53
 $\text{CHClPO}(\text{OH})_2$	100— 102,5	—	—	—	—	—	43,23	43,11	4,83	4,79

* Были недавно получены А. Я. Якубовичем и В. А. Гинсбургом другим путем (3)*

В табл. 1 приведены полученные нами данные по реакции альдегидов с галоидными соединениями трехвалентного фосфора с образованием галоидангидридов или эфиров α -галоидалкилфосфиновых кислот, а в табл. 2 — некоторые продукты превращений этих хлорангидридов при действии воды или спиртов.

Описание типового опыта. Смесь 1 моля альдегида и 1—1,5 молей треххлористого фосфора или 1 моля другого галоидного соединения трехвалентного фосфора нагревалась в запаянной трубке до 190—200° в течение 3—6 час. В отдельных случаях применялась температура до 250° (формальдегид); в некоторых было достаточно нагревания до 160—170°. По охлаждении содержимое трубки — обычно темная малоподвижная жидкость — переводилось в колбу Кляйзена, причем сначала в вакууме водоструйного насоса отгонялся хлористый водород и не вступивший в реакцию треххлористый фосфор, а затем включался более сильный вакуум и продукт реакции обычно легко перегонялся. Исключение составляет масляный альдегид, продукт реакции которого перегоняется трудно и получается нечистым. Часто продукт реакции кристаллизуется уже во время перегонки.

Поступило
20 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Кабачник и Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, 39 (1950).
² W. Fosse, Monatsh. Chem., 5, 121, 627 (1884); 7, 20 (1886). ³ А. Я. Якубович и В. А. Гинсбург, ДАН, 73, № 5 (1950).