

Б. М. МИХАЙЛОВ и Н. Ф. КУЧЕРОВА

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ АРИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

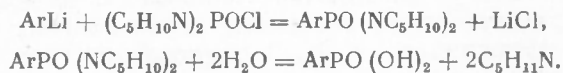
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 20 III 1951)

Существующие методы получения первичных арилфосфиновых кислот далеки от совершенства. Основной и практически единственный способ их синтеза заключается в гидролизе арилтетрахлорфосфинов или арилоксидхлорфосфинов. Исходными веществами в этом случае служат трудно доступные арилдихлорфосфины, получающиеся обычно с очень плохими выходами, 15—25% от теории, а часто ниже 10%, при взаимодействии ароматических соединений и треххлористого фосфора в присутствии безводного треххлористого алюминия. Этот путь, предложенный Михаэлисом⁽¹⁾, страдает еще тем недостатком, что он приводит к образованию изомерных соединений и создает неопределенность в строении получающихся арилдихлорфосфинов. Для определения строения в таких случаях приходится прибегать ко второму способу синтеза диарилхлорфосфинов — через арилртутные соединения, являющемуся, однако, весьма неудобным в препаративном отношении, так как применение его ведет, главным образом, к получению побочных продуктов и связано с токсичностью исходных веществ.

Недавно Косолаповым⁽²⁾ была предложена модификация метода Михаэлиса, заключающаяся в том, что арилдихлорфосфины без выделения их из реакционной смеси хлорируются до соединений пятивалентного фосфора, которые затем действием спирта превращаются в эфиры фосфиновых кислот, изолируемые фракционировкой. При этом получают как первичные, так и вторичные фосфиновые кислоты, но подбором условий удается направить процесс в сторону образования, главным образом, первичных кислот. Метод дает прекрасные результаты в случае бензола, из которого фенолфосфиновая кислота получается с 80% выходом, однако другие примеры иллюстрируют слабые его стороны. Так из *o*-дихлорбензола получается только 36,5% первичной и 2% вторичной фосфиновой кислоты, а из *n*-дихлорбензола удается получить арилфосфиновую кислоту всего с 3% выходом. Из толуола получается смесь *o*- и *n*-изомеров, из которой *o*-изомер не изомеризуется в чистом виде. При оперировании с бромпроизводными в этом методе наблюдается частичная элиминация галоида. Так например, из *n*-бромбензола⁽³⁾, наряду с диэтиловым эфиром *n*-бромфенилфосфиновой кислоты, образующейся в количестве 21% от теории, возникает эфир фенолфосфиновой кислоты (17%).

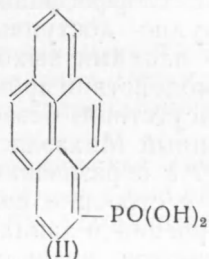
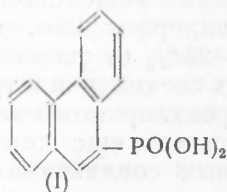
Другие реакции, при которых образуются арилфосфиновые кислоты, такие, как окисление арилфосфинистых кислот или действие магнийорганических соединений на триалкилфосфаты⁽⁴⁾, не представляют интереса с препаративной точки зрения.

Предлагаемый нами метод получения первичных ароматических арилфосфиновых кислот основан на применении литийорганических соединений. Он заключается в действии легко доступных литийариллов на дипиперидин-N-оксихлорфосфин и последующем гидролизе образующихся при этом арилдипиперидин-N-оксифосфинов согласно следующим уравнениям:



На нескольких разнородных примерах показано, что реакции протекают вполне гладко как в первой, так и во второй стадии. Конечный выход кислот с вполне определенным строением составляет 60—80% от теории.

Кроме фенилфосфиновой кислоты, получаемой легко и другими способами, нами синтезированы *n*-бромфенилфосфиновая и α -нафтилфосфиновая кислоты, полученные ранее с очень плохими выходами, 9-фенантрилфосфиновая кислота, синтезированная нами⁽⁵⁾ наряду с ди-9-фенантрифосфиновой (I) кислотой при действии 9-фенантриллития на пиперидин-N-оксидихлорфосфин, и 3-пиренилфосфиновая кислота (II), неизвестная до сих пор.



Метод позволяет, таким образом, с легкостью получать первичные фосфиновые кислоты как бензольного и нафталинового рядов, так и более сложные, являющиеся производными трициклических и тетрациклических конденсированных ароматических углеводородов.

Экспериментальная часть

Все опыты с литийорганическими соединениями велись в азотной атмосфере. В качестве реакционных сосудов служили двурогие ампулы, соединенные каучуковой перемычкой, в одной из которых находилось литийорганическое соединение, а в другой — дипиперидин-N-оксихлорфосфин.

1. Фенилфосфиновая кислота. 30 мл эфирного раствора фениллития (0,0138 моля) медленно прибавляются к 3 г дипиперидиноксихлорфосфина (0,0119 моля), растворенным в 30 мл эфира. Разогревшаяся реакционная масса коричневого цвета оставляется до следующего дня при комнатной температуре и затем промывается водой. Эфирный раствор сушится и упаривается. Маслянистый остаток обрабатывается в течение 30 мин. при нагревании до кипения 15 мл концентрированной соляной кислоты. Солянокислый раствор сливается со следов масла и нейтрализуется содой. Выделившаяся натровая соль фенилфосфиновой кислоты отфильтровывается и затем переводится в кислоту с помощью разбавленной соляной кислоты. Получается 1,43 г фенилфосфиновой кислоты с т. пл. 154—155,5°, или 75,2% от теории. Перекристаллизованная кислота имеет т. пл. 157—158°; по литературным данным, т. пл. кислоты 158°⁽⁶⁾.

2. *n*-бромфенилфосфиновая кислота. К эфирному раствору *n*-бутиллития, полученному из 1,3 г *n*-бутилхлорида, 0,2 г лития и 18 мл эфира, прибавлено 2,5 г *n*-дибромбензола. Литийорганическое соединение, получающееся в данных условиях с 54% выходом (?), прибавляется по каплям к эфирному раствору 2,6 г дипиперидин-*N*-оксихлорфосфина. Реакция протекает с разогреванием и окрашиванием раствора в коричневый цвет. На следующий день реакционная масса подвергается обработке, описанной в предыдущем опыте. Солянокислый раствор (50 мл) разбавляется водой и при стоянии из него выделяется 0,8 г вещества в виде бесцветных блестящих пластинок с т. пл. 196—198°. Выход *n*-бромфенилфосфиновой кислоты равен 61%, считая на исходное литийорганическое соединение. После кристаллизации из воды кислота плавилась при 200—202°; по Михаэлису, кислота имеет т. пл. 202° (8).

3. α -нафтилфосфиновая кислота. 30 мл эфирного раствора α -нафтиллития, полученного из 3 г α -бромнафталина и 0,2 г лития, прибавляются по каплям к эфирному раствору 3,6 г дипиперидина-*N*-оксихлорфосфина. Полученная реакционная масса обрабатывалась аналогично вышеописанным опытам.

Из разбавленного солянокислого раствора выкристаллизовывается 2 г α -нафтилфосфиновой кислоты с т. пл. 185—188°. Выход равен 69,5%, считая на взятый α -бромнафталин. После кристаллизации из воды кислота предстает собой бесцветные пластинки с т. пл. 189—190°; по литературным данным, кислота имеет т. пл. 189° (9).

4. 9-фенантрилфосфиновая кислота. Эфирный раствор 2 г 9-бромфенантрена прибавляют к *n*-бутиллитию, приготовленному из 1 г *n*-бутилхлорида, 0,17 г лития и 15 мл эфира. Полученная суспензия 9-фенантриллития прибавляется затем к эфирному раствору 2 г дипиперидин-*N*-оксихлорфосфина. Кармино-красная реакционная масса через 2 часа промывается водой и остаток, после отгонки эфира, гидролизуются соляной кислотой. Из слитого солянокислого раствора выделяется 0,15 г 9-фенантрилфосфиновой кислоты. Не растворившееся в соляной кислоте масло обрабатывается теплым 10% водным раствором соды. При подкислении содового раствора получается 1 г кислоты. Т. пл. 225—227°. Выход равен 57,5%. После переосаждения из водного раствора кислота имеет т. пл. 228—230° (5).

5. 3-пиренилфосфиновая кислота. Эфирный раствор 3 г 3-бромпирена (10) прибавлен к *n*-бутиллитию, приготовленному из 1,5 г *n*-бутилхлорида, 0,25 г лития и 20 мл эфира. Суспензия литийорганического соединения постепенно прибавлена к эфирному раствору (35 мл) 4 г дипиперидин-*N*-оксихлорфосфина.

Реакционная масса разогревается и окрашивается в красный цвет; на стенках ампулы появляется в незначительном количестве черный осадок. Через 2 часа масса подвергается обычной обработке. Кристаллический осадок, получающийся после гидролиза продукта реакции соляной кислотой, растворяется в соде, раствор фильтруется и подкисляется. Получается 2,4 г вещества с т. пл. 225—227°. Выход равен 80%.

После переосаждения кислота представляет собой мелкие бесцветные кристаллы с т. пл. 233—234°.

Найдено %: P 10,62

$C_{16}H_{11}O_3P$. Вычислено %: P 10,99.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Michaelis, Ber., **12**, 1009 (1879). ² G. Kosolapoff and W. Huber, Journ. Am. Chem. Soc., **69**, 2020 (1947). ³ G. Kosolapoff, *ibid.*, **70**, 3465 (1948). ⁴ H. Gilman et J. Robinson, Rec. trav. chim. Pays Bas, **48**, 328 (1928). ⁵ Б. М. Михайлов и Н. Ф. Кучерова, ДАН, **74**, 501 (1950). ⁶ A. Michaelis, Ann., **181**, 322 (1876). ⁷ H. Gilman, W. Longham and F. Moore, Journ. Am. Chem. Soc., **62**, 2327 (1940). ⁸ A. Michaelis, Ann., **293**, 341 (1896). ⁹ J. Lindner и M. Strecker, Monatsh. Chem., **53/54**, 274 (1929). ¹⁰ G. Lock, Ber., **70**, 926 (1937).