

А. Н. ПУДОВИК

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ АРБУЗОВСКОЙ
ПЕРЕГРУППИРОВКИ *

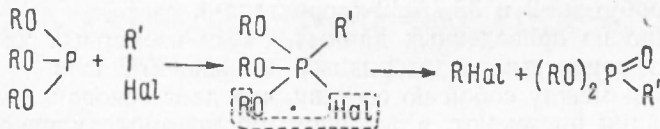
(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 24 III 1952)

47 лет тому назад А. Е. Арбузовым (1) была открыта замечательная реакция изомеризации эфиров фосфористой кислоты галоидными алкилами. Им было показано, что в случае галоидных алкилов и эфиров фосфористой кислоты с одноименными радикалами образуются изомерные эфиры алкилфосфиновой кислоты; при действии же на фосфористые эфиры галоидных алкилов с отличными радикалами образуются и соответствующие им алкилфосфиновые эфиры. Изучение указанных реакций привело А. Е. Арбузова к открытию оригинального и универсального метода получения как самих алкилфосфиновых эфиров, так и их различных производных. С помощью этой реакции А. Е. Арбузовым и его школой был получен целый ряд типов фосфиновых эфиров, например, эфиры фосфонкарбоновых кислот (2), циклические эфиры фосфиновой кислоты (3), эфиры трихлорметилфосфиновой кислоты (4), эфиры алкоксилалкилфосфиновых кислот (5), кетофосфиновые эфиры (6) и др. Как было показано далее А. Е. Арбузовым, аналогично реакциям с галоидными алкилами протекают и реакции эфиров фосфористой кислоты с галоидоводородными кислотами, приводящие к образованию диалкилфосфористых кислот.

По образному и справедливому замечанию А. Н. Несмеянова (7), «арбузовская изомеризация стала столбовой дорогой синтеза в ряду фосфорорганических соединений».

Однако, если методика проведения и синтетические возможности арбузовской изомеризации изучены в настоящее время весьма полно и подробно, то того же нельзя сказать об изучении механизма этой интересной реакции.

Обычно как для объяснения протекания собственно арбузовской изомеризации, так и для объяснения механизма образования различных производных эфиров фосфиновых кислот и диалкилфосфористых кислот принимается образование промежуточного продукта присоединения молекулы галоидного алкила $R' Hal$ или галоидоводородной кислоты $H Hal$ к эфиру фосфористой кислоты с последующим отщеплением галоидного алкила $R Hal$. В общем виде эта реакция обычно представляется схемой:



где $R' = H, R$ и его различные производные, а $Hal = J, Br$ и Cl .

* Доложено на заседании ученого совета химического факультета Казанского государственного университета им. В. И. Ульянова-Ленина 4 V 1951 г.

Подтверждением этой схемы служит известный факт образования устойчивого продукта присоединения иодистого метила к трифенилфосфиту, полученного еще Михаэлисом⁽⁸⁾ и термически разложенного А. Е. Арбузовым. В случае фосфористых эфиров с алифатическими радикалами получить промежуточные продукты присоединения из-за их неустойчивости не удастся, хотя самый срок их образования в момент реакции не вызывает каких-либо сомнений.

Однако обычно принимаемую форму строения промежуточного комплексного продукта нельзя считать удовлетворительной, хотя бы уже потому, что в этом комплексе атом фосфора представляется окруженным 10-валентными электронами. Наиболее правильно трактовать его по аналогии с четвертичными солями аммония и фосфония как построенный по ионному типу $(RO)_3P^+R'/Na^-$. Эта ионная форма может образоваться непосредственно при присоединении молекулы $RNaI$ или HI к фосфористому эфиру или в результате мономолекулярной диссоциации первоначально образовавшегося неустойчивого продукта присоединения. Дальнейший ход реакции арбузовской перегруппировки заключается в действии и отнятии галоиданионом радикала R фосфористого эфира. В общем случае можно считать, что такая реакция может протекать как по мономолекулярному, бимолекулярному, так и интрамолекулярному механизму, в зависимости от строения радикала R и условий проведения опыта.

Для решения последнего вопроса могут быть использованы два пути: изучение реакций галоидоводородных кислот и галоидных алкилов с оптически активными эфирами фосфористой кислоты (получающихся из оптически деятельных спиртов) или эфирами фосфористой кислоты, содержащими несимметричные аллильные радикалы.

Первый путь был использован Геррардом с сотрудниками. В недавно опубликованной работе⁽⁹⁾ они показали, что в результате действия хлористого водорода и иодистого этила на три-(2-октил)-фосфит, приготовленный из (+) октанола-2, образуются, соответственно, инвертированные (—) 2-хлор и (—) 2-иодоктаны. Наличие инверсии указывает на бимолекулярный механизм протекания этих реакций.

Нами был избран второй путь. С 1949 г. в связи с общим изучением реакций, сопровождающихся аллильными перегруппировками, нами было также начато изучение реакций между спиртами аллильного типа, хлористым водородом и треххлористым фосфором. Полученные результаты представляют интерес для изучения аллильных перегруппировок и имеют, кроме того, самостоятельный интерес для выяснения механизма арбузовской перегруппировки.

При действии хлористого водорода при -15° на первичный этокси-пентенол была получена смесь изомерных хлоридов, состоящая из 73,7% 1-этокси-5-хлорпентена-3 и 26,3% 1-этокси-3-хлорпентена-4. Аналогичная реакция с вторичным этокси-пентенолом дала смесь, состоящую из 68,4% 1-этокси-5-хлорпентена-3 и 31,6% 1-этокси-3-хлорпентена-4. Общий выход хлоридов составлял 81—85%. Близкие результаты были получены и с изомерными бутенолами. Из первичного бутенола была получена смесь хлоридов, состоящая из 67,2% 1-хлорбутена-2 и 32,8% 2-хлорбутена-3, а из вторичного бутенола — смесь, состоящая из 61,3% 1-хлорбутена-2 и 38,7% 2-хлорбутена-3.

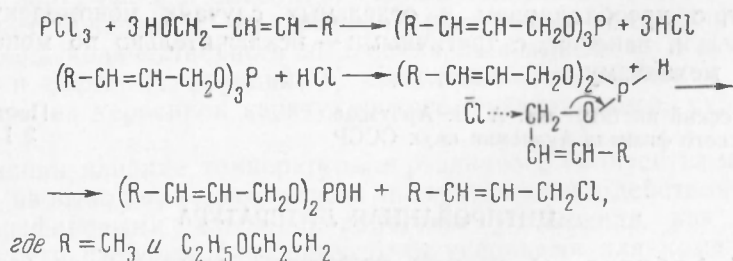
Как видно из приведенных данных, смеси изомерных хлоридов, полученные из первичных и вторичных этокси-пентенолов и бутенолов, весьма близки между собой по составу, что дает основание утверждать, что эти реакции протекают, в основном, по мономолекулярному и лишь в небольшой степени по бимолекулярному механизму. Подтверждением этого могут также служить результаты, полученные нами ранее⁽¹⁰⁾ при изучении каталитической изомеризации галоидаллильных изомеров в присутствии галоидных солей металлов, протекающей по мономолеку-

лярному механизму. Так, из изомерных метоксихлорпентенов в присутствии хлористого цинка была получена смесь хлоридов, состоящая из 74—75% 1-метокси-5-хлорпентена-3 и 25—26% 1-метокси-3-хлорпентена-4, т. е. в соотношении, весьма близком к полученному нами в данной работе при проведении реакции изомерных этоксипентенолов с хлористым водородом.

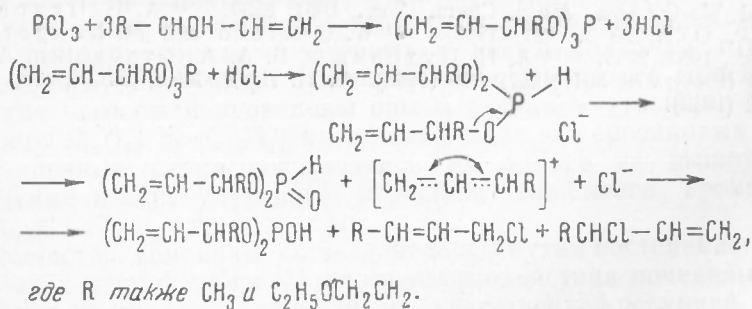
Интересные результаты были получены нами при изучении реакций изомерных этоксипентенолов и бутенолов с треххлористым фосфором. Из первичного этоксипентенола была получена смесь хлоридов, состоящая из 93,9% 1-этокси-5-хлорпентена-3 и 6,1% 1-этокси-3-хлорпентена-4, а из первичного бутенола смесь, состоящая из 94,1% 1-хлорбутена-2 и 5,9% 2-хлорбутена-3. Из вторичного этоксипентенола и бутенола были получены смеси, состоящие, соответственно, из 63,1% 1-этокси-5-хлорпентена-3, 36,9% 1-этокси-3-хлорпентена-4, 56,3% 1-хлорбутена-2 и 43,7% 2-хлорбутена-3.

Таким образом, смеси хлоридов, полученные из изомерных этоксипентенолов и бутенолов с треххлористым фосфором, сильно отличаются по составу; следует также отметить, что смеси хлоридов, полученные из вторичных аллильных спиртов, весьма близки по составу с таковыми, полученными в реакциях изомерных спиртов с хлористым водородом.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что взаимодействие анионов хлора с первичными аллильными радикалами, входящими в состав образующегося при действии треххлористого фосфора на первичные аллильные спирты положительно заряженного иона $(RO)_3P^+R'$, протекает преимущественно по бимолекулярному механизму и может быть представлено схемой:



Из приведенных выше данных вытекает и второе заключение, что в случае вторичных этоксипентенола и бутенола реакция идет в своей последней фазе (арбузовская перегруппировка) почти полностью по мономолекулярному механизму с промежуточным образованием карбониевого иона и представляется схемой:



Для принятия интрамолекулярного механизма изученных реакций нет каких-либо оснований. Так как в качестве конечных продуктов реакций при действии треххлористого фосфора на аллильные спирты в

принятых условиях проведения опытов нами были получены только хлориды и не было выделено соответствующих диаллилфосфористых кислот, то очевидно, что последние, являясь значительно более реакционноспособными, чем диалкилфосфористые кислоты, снова вступают в реакцию с хлористым водородом по схемам, аналогичным приведенным выше. Диалкилфосфористые кислоты реагируют с хлористым водородом в принятых нами условиях проведения опытов лишь очень медленно.

Описанные в данной работе результаты находятся в согласии с ранее полученными при изучении реакций галоидаллильных изомеров с различными реагентами. Обычно (реакция с ацетатами, омыление, действие гидросульфидов, действие натрийацетоуксусного эфира и его гомологов и т. д.) вторичные галоидаллильные изомеры реагировали в основном по мономолекулярному, а первичные галоидаллильные изомеры или исключительно или преимущественно по бимолекулярному механизму⁽¹¹⁾.

В заключение мы считаем возможным отметить, что предложенный нами для объяснения частного случая арбузовской перегруппировки, происходящей при действии хлористого водорода на эфиры фосфористой кислоты, механизм может быть с успехом применен и для объяснения механизма реакций между фосфористыми эфирами и галоидными алкилами, так как между этими двумя типами превращений нельзя установить какой-либо принципиальной разницы. В связи с проведенным исследованием можно предполагать, что в сравнимых условиях триалкилфосфиты с первичными предельными и непредельными радикалами должны реагировать с галоидными алкилами и галоидоводородными кислотами по бимолекулярному механизму, с вторичными — по смешанному, с преобладанием в отдельных случаях мономолекулярного механизма и, наконец, с третичными — исключительно по мономолекулярному механизму.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
3 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, Н. Александрия, 1905. ² А. Е. Арбузов и А. А. Дунин, ЖРФХО, 46, 295 (1914); А. Е. Арбузов и Г. Камай, ЖРФХО, 61, 619 (1929). ³ А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, 208 (1948). ⁴ Г. Х. Камай и Л. П. Егорова, ЖОХ, 18, 443 (1948). ⁵ В. С. Абрамов и М. М. Азановская, ЖОХ, 12, 270 (1945); 14, 1030 (1947). ⁶ М. И. Кабачник и Р. О. Российская, Изв. АН СССР, ОХН, 364 (1945). ⁷ А. Е. Арбузов, Краткий очерк развития органической химии в России, изд. АН СССР, 1948, стр. 83. ⁸ А. М. Michaelis u. R. Kahene, Ber., 31, 1053 (1898). ⁹ W. Gerrard and W. Green, Journ. Chem. Soc., 1951, 2550. ¹⁰ А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 321 (1948). ¹¹ W. Gerrard and M. Lapport, Journ. Chem. Soc., 1951, 2545. ¹² А. Н. Пудовик и Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, 544 (1946); 378, 501 (1947); 246 (1948); А. Н. Пудовик, ЖОХ, 19, 75, 1034, 1179, 1882 (1949).