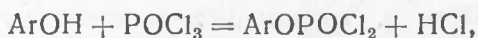


М. Я. КРАФТ и В. В. КАТЫШКИНА

О РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРАНГИДРИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ. НОВЫЙ ТИП КАТИОННОГО КАТАЛИЗА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 9 VII 1952)

Как известно, хлорангидриды ароматических эфиров фосфорной кислоты типа ArOPOCl_2 получают взаимодействием хлорокиси фосфора и фенолов (¹). Однако все известные методы, основанные на реакции



приводят к получению смеси трех веществ: ArOPOCl_2 , $(\text{ArO})_2\text{POCl}$ и $(\text{ArO})_3\text{PO}$.

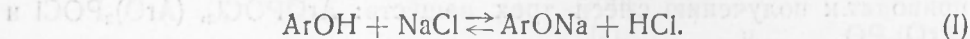
Совершенно естественно, что получение такой смеси обусловливается тем, что во всех описанных методах на 1 г-моль фенола берется 1—1,5 г-мол. хлорокиси фосфора. Так как нас интересовало получение только первого хлорангидрида, то мы попробовали провести эту хорошо известную реакцию с большим избытком POCl_3 , рассчитывая, что после окончания реакции и отгонки избытка хлорокиси фосфора мы получим только нужное нам соединение. Однако уже первые опыты показали, что этот прием к цели не приводит по той простой причине, что реакция в этих условиях совершенно не идет — раствор любого фенола в избытке хлорокиси фосфора можно кипятить много дней и после отгонки ее получить обратно неизменившийся фенол. Этот факт объяснил нам, почему все предыдущие авторы применяли почти равномолекулярную смесь фенола и хлорокиси фосфора — в этом случае смесь закипает при значительно более высокой температуре, а в нашем случае температура кипения смеси исходных веществ мало отличалась от температуры кипения хлорокиси фосфора. Однако самым удивительным было то, что с некоторыми образцами тех же самых фенолов реакция все-таки шла и даже с вполне реальной скоростью. Удалось довольно скоро установить, что это зависит от степени очистки применявшегося фенола. Это наблюдение явно указывало на то, что изучаемая нами реакция катализируется какими-то веществами.

Заинтересовавшись этим явлением, мы после ряда опытов твердо установили, что реакция хлорокиси фосфоров с фенолами катализируется многими нейтральными солями, даже такими, как хлориды, сульфаты и пр., элементов первой группы периодической системы Д. И. Менделеева, например NaCl , Na_2SO_4 , KCl и т. д. Таким образом, наблюдаемое нами явление оказалось очень похожим на так называемый катионный катализ — увеличение каталитической активности H^+ и OH^- в присутствии нейтральных солей, например при гидролизе слож-

ных эфиров, инверсии сахара, разложении диазоуксусного эфира и т. д. Однако изучаемый нами случай имел и существенные отличия от описанных типов катионного катализа как в качественном, так и в количественном отношении. Чрезвычайно интересно то, что в нашем случае каталитическая активность катионов очень велика: для возбуждения реакции достаточно совершенно ничтожного количества нейтральной соли.

Примером может служить следующий опыт: в начале нашего исследования мы имели образец продажного 4-нитрофенола, который совершенно не реагировал с POCl_3 . Этот образец был высушен при нагревании в стеклянной колбе на водяной бане в вакууме. После такой обработки было замечено, что слой нитрофенола, прилегающий к стеклу, слегка покраснел, а стекло в этих местах несколько потеряло свой блеск, нитрофенол же стал прекрасно реагировать с хлорокисью фосфора. Этот опыт вначале увлек нас по совершенно неправильному пути, и только в дальнейшем было выяснено, что все дело в том, что нитрофенол при этом извлек из стекла (!) некоторое, конечно очень незначительное, количество Na^+ .

Описанные наблюдения показались нам достойными более детального изучения. В первую очередь нас заинтересовал механизм каталитического действия нейтральных солей на реакцию фенолов с хлорокисью фосфора. Мы при этом исходили из хорошо известного факта: феноляты и алкогольаты очень хорошо и практически мгновенно реагируют с хлорокисью фосфора. Нельзя ли поэтому представить себе, что между фенолом и, например, хлористым натрием в какой-то мере возможна реакция:



Хотя, на первый взгляд, эта реакция представляется мало вероятной, но в действительности подобное равновесие в растворе должно установиться; оно, конечно, в чрезвычайно большой степени должно быть сдвинуто в левую сторону, так как константа диссоциации фенола ($1,3 \cdot 10^{-10}$) неизмеримо меньше, чем хлористого водорода. Но принципиально какие-то следы фенолята должны образоваться, а если фенолят образуется, то он моментально прореагирует с хлорокисью фосфора:



давая нужный хлорангидрид, а так как реакция (II) необратима, то опять вступит в силу реакция (I), и, таким образом, весь взятый фенол прореагирует с хлорокисью фосфора. Образующийся же HCl нерастворим в кипящей хлорокиси фосфора и, таким образом, удаляется из сферы реакции, способствуя тем установлению равновесия (I).

Конечно, подобный взгляд является некоторой схемой, так как хлорокись фосфора — растворитель с довольно большой диэлектрической постоянной (13,9 (²)) — диссоциирует на ионы POCl_2^+ и Cl^- (³) и вызывает электролитическую диссоциацию растворенных веществ (⁴). Однако он приводит к некоторым интересным следствиям. Если действительно правильно наше предположение, то степень каталитического действия хлористого натрия должна в большой мере зависеть от константы диссоциации применяемого фенола, что легко доступно экспериментальной проверке.

Методика, которой мы пользовались, была следующая. В круглодонную колбу, соединенную на шлифе с хорошо действующим обратным холодильником, мы помещали 0,15 г-мол. исследуемого фенола и 0,9 г-мол. хлорокиси фосфора. Полученный раствор (все испытанные нами фенолы хорошо растворялись в POCl_3) нагревался до кипения, а выделяющийся HCl улавливался, как обычно, титрованным раствором

NaOH. Через определенные промежутки времени раствор NaOH заменялся свежим, а количество поглощенного хлористого водорода определялось титрованием. Во всех опытах катализатор NaCl добавлялся только тогда, когда мы убеждались, что после 3-часового кипения не выделяется никаких следов хлористого водорода. Количество добавляемого хлористого натрия во всех случаях было одно и то же — 1,0 г, что заведомо больше, чем нужно для возбуждения реакции. После окончания реакции раствор сливался с неизменившегося NaCl (растворимость его в POCl_3 невелика), избыток хлорокиси фосфора отгонялся, а образовавшийся хлорангидрид перегонялся в вакууме. По такой методике нами была изучена реакция хлорокиси фосфора со следующими фенолами: 1 — гваякол, $K = 1,17 \cdot 10^{-10}$; 2 — фенол, $K = 1,3 \cdot 10^{-10}$; 3 — *m*-нитрофенол, $K = 5,0 \cdot 10^{-9}$; 4 — *n*-нитрофенол, $K = 6,1 (9,4) \cdot 10^{-8}$; 5 — 2,4-динитрофенол, $K = 9,4 \cdot 10^{-5}$; 1,1 $\cdot 10^{-4}$; 6 — 2,4,6-тринитрофенол, $K = 1,6 \cdot 10^{-1}$.

Данные о кинетике этих реакций представлены на рис. 1, где на осях координат отложены время в часах и количество выделившегося хлористого водорода в процентах от теории.

Как видно из рис. 1, степень каталитического влияния хлористого натрия в чрезвычайно большой степени зависит от константы диссоциации фенола: в то время как фенол реагирует за 8 час. только на 45%, тринитрофенол (пикриновая кислота) вступает в реакцию полностью за 60 мин.³ Интересно также, что на рисунке вполне ясно видна разница в скоростях реакции фенола и гваякола, хотя разница их констант диссоциации очень невелика (гваякол $K = 1,17 \cdot 10^{-10}$; фенол $K = 1,3 \cdot 10^{-10}$). Эти измерения хорошо подтверждают высказанное предположение о механизме этого типа катионного катализа.

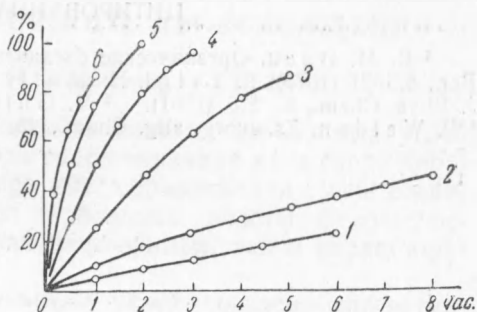


Рис. 1

В процессе работы по указанной методике мы получили некоторые не описанные до настоящего времени хлорангидриды ароматических эфиров фосфорной кислоты.

1. Хлорангидрид *m*-нитрофенилового эфира фосфорной кислоты. c1ccc(cc1[N+](=O)[O-])OP(=O)(Cl)Cl. Т. кип. $134^\circ (0,5-1,0 \text{ мм})$. Выход из 20,9 г *m*-нитрофенола (0,15 г-мол.) 33,1 г (86% от теории).

Найдено %: Cl 27,70
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NCl}_2\text{P}$. Вычислено %: Cl 27,73

2. Хлорангидрид *n*-нитрофенилового эфира фосфорной кислоты. Т. кип. $154-155^\circ (2 \text{ мм})$; т. пл. $46-48^\circ$. Выход из 20,9 г *n*-нитрофенола (0,15 г-мол.) 32,7 г (85% от теории).

Найдено %: Cl 27,41
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NCl}_2\text{P}$. Вычислено %: Cl 27,73

3. Хлорангидрид 2,4-динитрофенилового эфира фосфорной кислоты. Т. кип. $158-160^\circ (1,5 \text{ мм})$; т. пл. 78° .

Найдено %: Cl 23,32
 $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_2\text{P}$. Вычислено %: Cl 23,58

Выход из 27,6 г 2,4-динитрофенола (0,15 г-мол.) после полного удаления хлорокиси фосфора 41,8 г (93% от теории). Перегоняется с разложением и поэтому с большими потерями; перегонять следует по возможности быстро.

4. Хлорангидрид 2, 4, 6-тринитрофенилового эфира фосфорной кислоты. Вещество не перегоняется. Анализ подвергался неочищенный хлорангидрид; после удаления почти всей хлорокиси фосфора из 34,3 г пикриновой кислоты (0,15 г-мол.) было получено 63 г хлорангидрида, который частично закристаллизовался. Кристаллы были отфильтрованы и высушены в вакууме.

Найдено %: Cl 21,10
 $C_6H_2O_8N_3Cl_2P$. Вычислено %: Cl 20,52.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
8 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Плещ, Органические соединения фосфора, 1940, стр. 276; G. Jacobsen, Ber., 8, 1521 (1875); P. Briegl, H. Müller, Ber., 72, 2121 (1939). ² H. Schlundt, J. Phys. Chem., 5, 115 (1901). ³ V. Gutman, Monatsh. f. Chem., 83, 1, 169 (1952), ⁴ P. Walden, Zs. anorg. allg. Chem., 25, 212 (1900).