

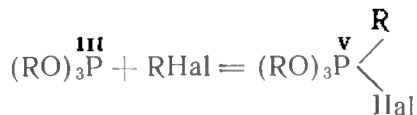
В. АБРАМОВ и Г. КАРП

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ АРБУЗОВСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ**

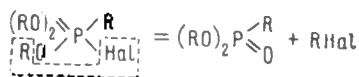
(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 15 VI 1953)

В 1905 г. А. Е. Арбузовым была открыта замечательная реакция изомеризации эфиров фосфористой кислоты галоидными алкилами. Если радикал галоидного алкила отличается от радикала эфира, то также происходит превращение эфира фосфористой кислоты в эфир алкилфосфиновой кислоты. Таким методом А. Е. Арбузовым и его учениками получено громадное число различных эфиров алкил- или арилфосфиновых кислот (1).

О механизме течения этих реакций А. Е. Арбузов указывал: «Что касается самого механизма изомеризации фосфористых эфиров, то я думаю, что этот процесс чисто химический и совершается в две фазы. Именно, в первую фазу галоидгидрин присоединяется к фосфористому эфиру, причем получается производное пятиатомного фосфора по уравнению:



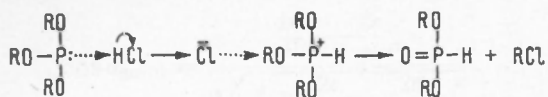
Далее, во вторую фазу такое производное пятиатомного фосфора, как неспособное к существованию, распадается, причем это распадение происходит таким образом, что отщепляется галоидгидрин, но только галоид уводит не тот радикал, который непосредственно связан с фосфором, а один из тех, которые связаны с фосфором через кислород».



Такая схема арбузовской перегруппировки подтверждалась получением и изолированием присоединения иодистого метила к трифенилфосфиту Михаэлисом и Каене (2) и разложением его, произведенным А. Е. Арбузовым, на иод-бензол и фениловый эфир метилфосфиновой кислоты. Указанная схема являлась общепринятой и руководящей во всех последующих исследованиях как школы А. Е. Арбузова, так и других химиков, работающих в области фосфорорганических соединений, хотя других примеров образования продуктов присоединения галоидных производных к фосфитам не было получено.

Геррард (3), изучая действие хлороводорода и хлористого ацетила на фосфиты, полученные из оптически активных спиртов, нашел, что образующиеся при этом галоидопроизводные имеют превращенную конфигурацию, т. е. в процессе арбузовской перегруппировки происходит вальденовское обращение. На этом основании Геррард предполагает полное и

последовательное объяснение рассматриваемого механизма, особенно в части процесса деалкилирования. Процесс изображается схемой



которая показывает, что он может вызывать две стадии и что деалкилирование является не внутримолекулярным, а скорее этот процесс вызывается приближением аниона, вследствие чего электронное сродство кислородного атома будет увеличиваться положительным зарядом и будет способствовать алкилкислородному расщеплению.

А. Н. Пудовик <sup>(4)</sup> на основании изучения реакций изомерных этокси-пентенолов и бутенолов с треххлористым фосфором, в результате которых им получены изомерные этоксихлорпентены и хлорбутены, делает выводы о механизме арбузовской перегруппировки. Он, как и Геррард, считает, что фосфиты, образующиеся с первичными аллильными спиртами, реагируют с ионом водорода отщепляющегося хлороводорода и реакция протекает по бимолекулярному механизму, а в случае вторичных реакция протекает почти полностью по мономолекулярному механизму с промежуточным образованием карбониевого иона. Далее, А. Н. Пудовик считает, что этот механизм может быть с успехом применен для объяснения перегруппировки фосфитов при действии на них хлористого водорода или галоидных алкилов, при этом первичные галоидные алкилы должны реагировать по бимолекулярному, вторичные — по смешанному, а третичные — исключительно по мономолекулярному механизму. Эти рассуждения и выводы являются чисто спекулятивными и основываются только на пропорции полученных автором изомерных этоксихлорпентенов и хлорбутенов и, главным образом, на том, что с алифатическими фосфитами промежуточных продуктов не получено.

Наши исследования, описываемые в настоящей статье, относятся к изучению реакции взаимодействия  $\alpha,\beta$ -дибромдиэтилового эфира с алифатическими фосфитами, который реагирует при обыкновенной температуре. Подтверждением протекания реакции между  $\alpha,\beta$ -дибромдиэтиловым эфиром и фосфитами служат следующие обстоятельства. 1) Выделение теплоты при слиянии их, осязаемое рукой; в одном из опытов, где производилось измерение, температура поднялась от  $-3$  до  $25^\circ$ . 2) Исчезновение со временем запаха, характерного для фосфитов, и резкого запаха  $\alpha,\beta$ -дибромдиэтилового эфира, раздражающего слизистые оболочки глаз и носа. 3) Изменение со временем физических констант — коэффициента преломления, который закономерно уменьшается, и удельного веса, который закономерно увеличивается; судя по изменению этих констант, реакция при обыкновенной температуре заканчивается в 4—6 дней. 4) Уменьшение объема при слиянии реагирующих веществ, пока не будет достигнут постоянный объем.

Нами получены продукты присоединения  $\alpha,\beta$ -дибромдиэтилового эфира к алифатическим фосфитам, которые представляют собой вязкие бесцветные жидкости. Мы сделали попытку перевести их в кристаллическое состояние при охлаждении до низких температур. Продукты, полученные нами, не кристаллизуются при охлаждении ни в свободном состоянии, ни в растворах, а переходят в твердое стеклообразное состояние. Полученные нами вещества претерпевают термическое разложение, аналогичное разложению продукта присоединения иодистого метила к трифенилфосфиту, в результате которого нами получены эфиры  $\alpha$ -этокси- $\beta$ -бромэтилфосфиновой кислоты.

Доказательством того, что при нагревании действительно происходит разложение с отщеплением галоидного алкила, а не просто отгонка галоидного алкила, находящегося в смеси уже в отщепленном виде, яв-

Таблица 1

Формула	Т. кип. в °	Давле- ние в мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR		Фосфор, %		Выход в %
					выч.	найд.	выч.	найд.	
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\underset{\substack{\text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$	137— 138	13	1,4678	1,4402	49,68	50,08	11,87	11,51; 11,70	64,4
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\underset{\substack{\text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$	140— 140,5	9,5— 9	1,4570	1,3180	58,91	59,73	10,72	10,53; 10,40	74,1
<i>n</i> $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}-\underset{\substack{\text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$	176— 178	13—12	1,4548	1,1909	77,38	78,61	8,98	9,00; 8,99	52,3
изо $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}-\underset{\substack{\text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$	170— 171	14,5— 14	1,4523	1,1839	77,38	78,66	8,98	9,19; 8,90	53,2
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\underset{\substack{\text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$	Т. пл. 40—42	—	—	—	—	—	8,05	8,45; 8,30	—

Таблица 2

Формула продукта присоединения	Т-ра бани в °	Константы галоидного алкила						Выход в %
		т. кип. в °		$n_D^{20}$		$d_4^{20}$		
		найд.	лит.	найд.	лит.	найд.	лит.	
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}-\underset{\substack{\text{Br} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$	60—65	—	—	—	—	—	—	85,1
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}-\underset{\substack{\text{Br} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$	60—80	38	38,2	1,4222	1,4239	1,4302	1,4300	85,4
<i>n</i> $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}-\underset{\substack{\text{Br} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$	130—150	102	101,6	1,4402	1,4398	1,2768	1,2750	81,9
изо $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}-\underset{\substack{\text{Br} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$	130—140	92—93	91,5	1,4352	1,4360	1,2632	1,2648	82,3

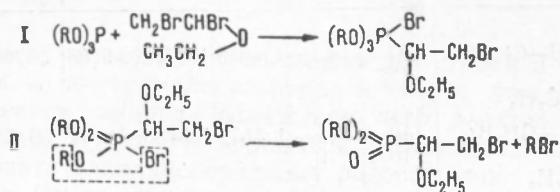
ляется факт образования вакуума, если продукт присоединения поместить в колбу и присоединить к вакууму, не нагревая. Вакуум, однако, нарушается тотчас же, как только мы нагреем продукт до температуры начинающегося разложения с выделением бромистого алкила.

Нами проведены опыты действия воды на продукты присоединения  $\alpha$ ,  $\beta$ -дибромдиэтилового эфира к фосфитам. Из продуктов реакции получены эфиры  $\alpha$ -этокси- $\beta$ -бромэтилфосфиновой кислоты, константы которых идентичны с константами эфиров, полученных термическим разложением.

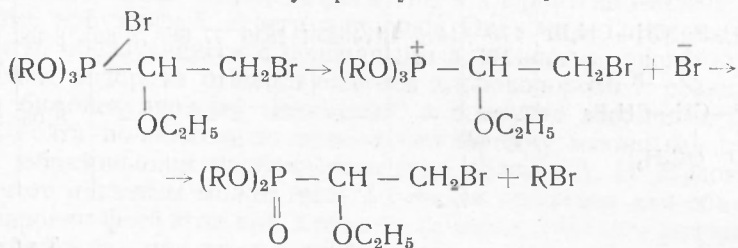
Таким образом, нами осуществлен процесс действия  $\alpha$ ,  $\beta$ -дибромдиэтилового эфира на алифатические фосфиты, который в соответствии с пред-

ложенным А. Е. Арбузовым механизмом протекает в две отдельные, самостоятельные фазы по схеме:

В первую фазу реакция, несомненно, протекает по бимолекулярному механизму. Во вторую фазу идет или интрамолекулярное разложение



или ионизация продукта присоединения и последующее отщепление галоидного алкила по бимолекулярному механизму.



Нами качественно установлено, что алифатические фосфиты также реагируют с моногалоидными простыми эфирами и с эфирами  $\alpha$ -галоидо-замещенных карбоновых кислот.

Следовательно, установленный механизм перегруппировки фосфористых соединений приложим ко многим реакциям.

Казанский химико-технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
11 VI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Е. Арбузов, Избр. тр., изд. АН СССР, 1952. <sup>2</sup> А. Michaelis; R. Kaehne, Ber., 30, 1048 (1898). <sup>3</sup> W. Gerrard, J. Chem. Soc., 85 (1944), W. Gerrard, W. J. Gereen, *ibid.*, 2550 (1951). <sup>4</sup> А. Н. Пудовик, ДАН, 84, 519 (1952).