

ГИЛЬМ КАМАЙ и Л. ХИСМАТУЛЛИНА

О РАЗДЕЛЕНИИ АСИММЕТРИЧЕСКИХ ЧЕТЫРЕХКОВАЛЕНТНЫХ  
ФОСФОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ  
КОМПОНЕНТЫ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 22 VI 1953)

Многочисленные попытки разделения четырехвалентных асимметрических фосфониевых соединений общего типа  $RR'R''R'''PNaI$  на оптически активные компоненты в течение более 50 лет <sup>(1-6)</sup> окончились неудачей. В настоящее время существование оптически активных изомеров для солей асимметрических четвертичных аммониевых и арсониевых оснований, где оптическая активность несомненно зависит от асимметрического атома азота или мышьяка, экспериментально доказано.

Разделение фосфониевых соединений указанного типа казалось нам возможным, особенно принимая во внимание исследование нашей лаборатории <sup>(7)</sup> по разделению иодистого этил-*n*-пропилпаратолилбензиларсония. Для синтезирования исходных асимметрических третичных фосфинов типа  $RR'R''P$  нами были получены хлористые фосфониевые соединения, некоторые данные о которых сведены в табл. 1.

Таблица 1

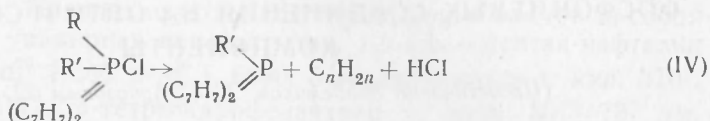
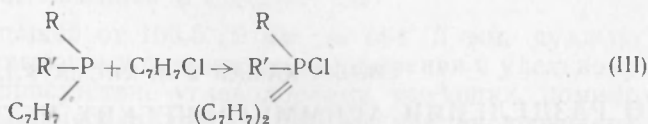
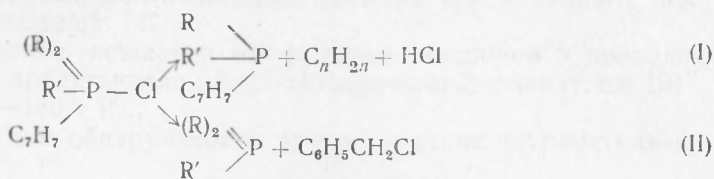
Формула	Физич. состояние	Т. пл. в °	P	
			выч.	найд.
$(C_2H_5)_2(C_6H_5)(C_7H_7)PCl$	Кристаллы	194—195	—	—
$(C_2H_5)_2(C_4H_9)(C_7H_7)PCl$	"	148—149	11,37	11,65
$(C_3H_7)_2(C_6H_5)(C_7H_7)PCl$	"	134—135	9,75	9,94
$(C_3H_7)_2(C_4H_9)(C_7H_7)PCl$	"	154,5—155	10,32	10,52
$(C_4H_9)_2(C_6H_5)(C_7H_7)PCl$	"	156—157	8,94	9,21

Термическим разложением вышеуказанных хлористых замещенных фосфониевых соединений в атмосфере углекислоты были выделены некоторые асимметрические третичные фосфины. Данные об этих фосфинах нами приведены в табл. 2.

Таблица 2

Формула	Т. кип. в ° и давл. в мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$MR_D$	
				выч.	найд.
$(C_2H_5)(C_6H_5)(C_7H_7) \equiv P$	165—168/13	1,0393	1,5960	75,12	74,64
$(C_3H_7)(C_6H_5)(C_7H_7) \equiv P$	172—175/12	—	1,5680	—	—
$(C_4H_9)(C_6H_5)(C_7H_7) \equiv P$	184—190/11	1,0112	1,5729	84,41	83,41
$(C_2H_5)(C_4H_9)(C_7H_7) \equiv P$	125—129/6	6,9338	1,5310	68,87	68,92
$(C_3O_7)(C_4H_9)(C_7H_7) \equiv P$	113—115/1	0,9467	1,5090	73,49	70,01

Реакция термического разложения протекает, вероятно, по следующей общей схеме:



где  $R$  — алкил.

Выделенные нами третичные фосфины представляют легкоподвижные бесцветные со специфическим запахом жидкости, которые легко смешиваются со многими органическими растворителями.

Таблица 3

Формула	Т. пл. в °	P	
		выч.	найд.
$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_3\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_5 \quad \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \right] \text{Br}$	148—150	8,88	9,01
$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \right] \text{Br}$	141—142	8,49	8,83
$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_5 \quad \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \right] \text{Br}$	87—89	10,6	10,4
$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_5 \quad \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \right] \text{Br}$	153—154	8,54	8,57
$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \right] \text{Br}$	102—102,5	8,22	8,62

Путем присоединения к этим асимметрическим фосфинам бромистого аллила или бромистого *n*-бутила и продолжительной кристаллизации были получены следующие асимметричные фосфониевые соединения.

При взаимодействии указанных солей фосфониевых оснований с серебряной солью *d-n*-бромкамфорсульфоновой кислоты только две, а именно: *d-n*-бромкамфорсульфоновая соль этилфенилбензилаллилфосфония и *d-n*-бромкамфорсульфоновая соль бутилфенилбензилаллилфосфония кристаллизовались. Остальные соли образовали некристаллизующиеся сиропообразные вещества.

Опыт разделения бромистого этилфенилбензилаллилфосфония при помощи серебряной соли *d-n*-бромкамфорсульфоновой кислоты проводился следующим способом.

Водный раствор 13,18 г. бромистого этилфенилбензилаллилфосфония был прилит к раствору 13,55 г серебряной соли *d-n*-бромкамфорсульфоновой кислоты. После отфильтрования осадка бромистого серебра вода отгонялась под вакуумом. В перегонной колбе оставшаяся *d-n*-бромкамфорсульфоновая соль этилфенилбензилаллилфосфония нацело закристаллизовалась. Далее содержимое колбы было растворено в уксусноэтиловом эфире. После отгона части растворителя и продолжительного стояния выпала первая фракция кристаллов в виде игл и затем после дальнейшего стояния и частичного испарения растворителя были выделены и другие фракции кристаллов. Т. пл. кристаллов 148—150°.

Найдено %: P 5,39  
 $C_{28}H_{36}O_4SBrP$ . Вычислено %: P 5,35

Полярометрические измерения дали следующие результаты (табл. 4).

Таблица 4

№№ фракций	Кол. вещества в г	Кол. растворителя в г	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$M_D$	Разница
1	0,0843	19,6594	0,46	53,6°	310°	+40°
2	0,0739	18,1438	0,44	54,1	313	+37
3	0,0930	22,0652	0,31	37	214	-59
4	0,0912	21,4180	0,33	38,8	225	-48

Полярометрические измерения производились при комнатной температуре при длине трубки 2 дцм.

После разложения оптически активных *d-n*-бромкамфорсульфоновых солей водным раствором бромистого калия, ввиду хорошей растворимости в воде обеих солей, попытка выделения в свободном виде оптически активного бромистого этилфенилбензилаллилфосфония не увенчалась успехом.

Попытка разделения на оптические антиподы *d-n*-бромкамфорсульфоновой соли бутилфенилбензилаллилфосфония была безрезультатна. Т. пл. кристаллов из уксусноэтилового эфира 141—142°.

Найдено %: P 5,33  
 $C_{30}H_{40}O_4SBrP$ . Вычислено %: P 5,41

Полярометрические данные приведены в табл. 5.

Таблица 5

№№ фракций	Кол. вещества в г	Кол. растворителя в г	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$M_D$	Разница
1	0,1510	24,7035	0,54	44,1	268°	5°
2	0,0924	22,1945	0,38	45	273	0

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

Поступило  
11 VI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. Michaelis, Lieb. Ann., 315, 54 (1901). <sup>2</sup> W. J. Pope, Ch. S. Gibson, J. Chem. Soc., 101, 753 (1912). <sup>3</sup> E. Wedekind, Ber., 45, 2933 (1912). <sup>4</sup> L. G. Radcliffe, W. H. Brindley, Chem. and Ind., 42, 64 (1923). <sup>5</sup> J. Meisenheimer, Lieb. Ann., 449, 224 (1926). <sup>6</sup> Гильм Камай, ЖОХ, 2, 526 (1932). <sup>7</sup> Гильм Камай, ЖОХ, 2 184 (1932).