

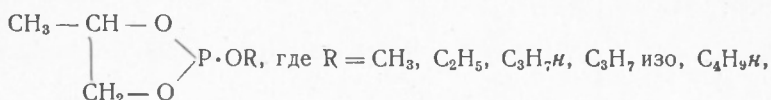
Академик А. Е. АРБУЗОВ и Н. А. РАЗУМОВА

ОБ ЭФИРАХ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

В последние годы привлекло к себе внимание изучение смешанных алкил- и арилциклических эфиров фосфористой кислоты. При действии галоидных алкилов смешанные циклические эфиры испытывают превращения, идущие по двум типам: первый тип, когда процесс идет по схеме арбузовской перегруппировки (в частном случае изомеризации) с сохранением циклической группировки; второй тип, когда кольцо размывается без выделения присоединившегося в первую фазу галоидопроизводного. В некоторых немногих случаях реакция одновременно может идти по двум направлениям, т. е. с сохранением циклической группировки или с разрывом кольца (¹⁻⁶).

В настоящем сообщении приводятся результаты синтеза и превращений эфиров пропиленгликольфосфористой кислоты.

Некоторые представители эфиров пропиленгликольфосфористой кислоты были синтезированы Лукасом с сотр. (⁷). Нами синтезированы частью известные, частью неописанные представители пропиленгликольфосфористой кислоты общего вида:

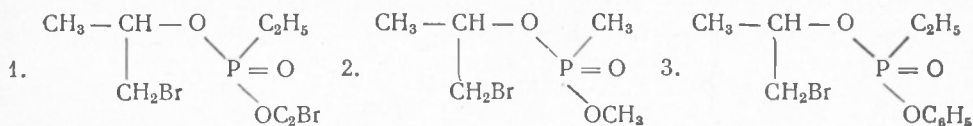


последние четыре получены нами впервые.

Эфиры пропиленгликольфосфористой кислоты дают соединения с одноголоидными солями меди, присоединяют серу, в одном случае получен продукт присоединения селена. Изученные нами реакции действия галоидных алкилов на полученные эфиры показали, что эфиры с одними радикалами идут без разрыва кольца, другие с разрывом, что наблюдалось ранее с другими исследователями. Были также случаи, когда в результате реакции одновременно получались продукты без разрыва и с разрывом кольца.

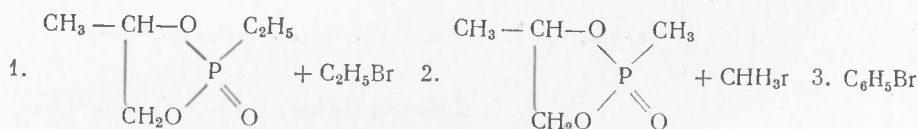
Нами сделано наблюдение, что в некоторых случаях существенное значение для направления процесса играет температура реакции, а именно: при более низких температурах опыта получают продукты с разрывом кольца, при более высоких — с сохранением кольца (см. например, табл. 1).

Подобная картина наблюдалась и для некоторых других эфиров пропиленгликольфосфористой кислоты. Для более подробного изучения влияния температуры опыта и механизма реакции [нами были взяты три эфира, полученные с раскрытием цикла, именно:



Эфир	Галоидный алкил	Продолжит. на- гревания	Т-ра в °C	Полученный продукт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{O} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \text{P} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	7 ч.	125	1. $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{Br} \quad \text{P} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$
То же	То же	7 ч.	140—145	$\left\{ \begin{array}{l} 1. \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{Br} \quad \text{P} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \\ 2. \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{O} \quad \text{P} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \end{array} \right.$
То же	—	2 ч. 45 м.	150—160	1. $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{O} \quad \text{P} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$

Эти эфиры нагреты в запаянных трубках: первый при 140° 3 часа, второй при 100° 3 часа и третий при 160° 6 час. В результате были выделены:



Проведенные опыты показывают, что галоидоэфиры с раскрытым циклом могут быть промежуточными продуктами; последние при более высокой температуре отщепляют галоидный алкил и с замыканием кольца образуют циклические перегруппированные эфиры.

Отдельно поставленными опытами действия галоидных алкилов на изомеризованные циклические эфиры показано, что обратной реакции не происходит и при разгонке получают исходные вещества.

Нами также установлено, что избыток галоидного алкила повышает образование промежуточного продукта — галоидоэфира с раскрытым циклом.

На основании приведенных экспериментов можно представить перегруппировку (в частном случае изомеризацию) смешанных пропиленгликолевых эфиров фосфористой кислоты следующей схемой:

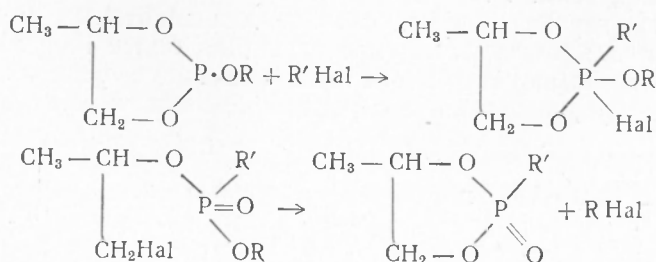


Таблица 2

Полученные продукты	Т. кип. в °Ц	Давлен. в мм	d_0^{20}	n_D^{20}	MR	
					выч.	найд.
1. $\text{CH}_3\text{—CH—O}$ CH_2Br $\text{P} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ =\text{O} \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$	133,5—135	13	1,4130	1,4535	43,93	44,19
2. $\text{CH}_3\text{—CH—O}$ $\text{CH}_2\text{—O}$ $\text{P} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ =\text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$	137	10	1,2381	1,4431	29,34	29,13
3. $\text{CH}_3\text{—CH—O}$ CH_2Br $\text{P} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ =\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	133,5—134,5	14	1,3184	1,4558	53,17	53,38
4. $\text{CH}_3\text{—CH—O}$ $\text{CH}_2\text{—O}$ $\text{P} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ =\text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$	143,5—144,5	12	1,1941	1,4444	33,40	33,90
5. $\text{CH}_3\text{—CH—O}$ CH_2Cl $\text{P} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ =\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	148—150	1	1,1775	1,5044	70,12	69,62
6. $\text{CH}_3\text{—CH—O}$ $\text{CH}_2\text{—O}$ $\text{P} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ =\text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$	т. пл. 122—122,5	—	—	—	—	—
7. $\text{CH}_3\text{—CH—O}$ CH_2Br $\text{P} \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \text{ н} \\ =\text{O} \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ н} \end{matrix}$	121	1	1,2182	1,4529	62,40	63,73
8. $\text{CH}_3\text{—CH—O}$ CH_2Br $\text{P} \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \text{ изо} \\ =\text{O} \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ изо} \end{matrix}$	125—127	6	1,2490	1,4545	62,40	62,26
9. $\text{CH}_3\text{—CH—O}$ $\text{CH}_2\text{—O}$ $\text{P} \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \text{ н} \\ =\text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$	121,5—123	0,22	1,1300	1,4482	43,19	42,34
10. $\text{CH}_3\text{—CH—O}$ CH_2Br $\text{P} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ =\text{O} \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	137	0,07	1,3641	1,5188	68,21	68,24

Разнообразные опыты, поставленные нами с эфирами пропиленгликольфосфористой кислоты, содержащими разные радикалы с различными хлор- и бромалкилами, а также данные других исследователей позволяют сделать некоторые выводы о факторах, влияющих на результаты перегруппировки. На ход реакции влияют: величина и строение радикалов, входящих в эфир; строение и природа галоидного алкила, вызывающего перегруппировку; температура опыта и масса галоидного алкила.

Не исключается, что перегруппировка для алкилциклических эфиров в некоторых случаях идет параллельно двумя путями — первый путь по схеме, принятой для полных эфиров фосфористой кислоты, и второй путь — с промежуточной стадией раскрытия цикла.

Заметим, что место разрыва кольца в приведенных формулах нами принято условно, хотя некоторые специально поставленные опыты, не давшие строго определенных результатов, говорят скорее о разрыве кольца у незамещенной метиленовой группы.

В высшей степени интересно, что наши опыты перегруппировки с иодистыми алкилами не дали положительных результатов — продукты не удается перегнать, а в некоторых случаях наблюдается при стоянии самопроизвольное разложение, протекающее иногда почти взрывообразно.

В табл. 2 приведены строение и константы соединений, синтезированных методом перегруппировки.

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

Поступило
20 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 226 (1946). ² А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Н. И. Ризположенский, там же, 2, 208 (1948). ³ А. Е. Арбузов, М. М. Азановская, там же, 5, 473 (1949). ⁴ А. Е. Арбузов, М. М. Азановская, там же, 5, 544 (1951). ⁵ П. А. Российская, М. И. Кабачник, там же, 5, 509 (1947). ⁶ А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, там же, 5, 770 (1952). ⁷ H. S. Lucas, F. W. Mitchell, C. N. Scully, J. Am. Chem. Soc., 72, 5491 (1950).