Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 4

ХИМИЯ

Г. А. РАЗУВАЕВ и Н. А. ОСАНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПЕНТАФЕНИЛ-ФОСФОРА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 27 IV 1955)

За последнее время появился ряд интересных работ по ковалентным пентазамещенным призводным элементов V группы периодической системы, которые могут быть получены по реакции I:

I. $R_4ZHal + RLi \rightarrow R_5Z + LiHal$, где $R = C_6H_5$, CH_3; Z = P, As, Sb ([1], [2], [4])

или по II. $R_3ZHal_2 + 2RLi \rightarrow R_5Z + 2LiHal$, где $R = C_6H_5$, CH_3; Z = As, Sb, Bi ([2–4]).

По уравнению I не удалось получить $(CH_3)_5P$ (образуется $(CH_3)_3P = CH_2$) и $(C_6H_5)_5Bi$), а по уравнению II — $(C_6H_5)_5P$.

Данные производные представляют собой новый тип гомеополярных соединений с 5 заместителями у центрального атома, причем тенденция к расширению внешней электронной оболочки до десяти увеличивается с ростом ковалентного радиуса от P через As к Sb. В связи с этим привлекает внимание более подробное изучение химических реакций подобных соединений. Пентафенил-производные описываемого ряда по термическому распаду можно разбить на соединения типа $(C_6H_5)_5P$ и $(C_6H_5)_5Sb$. Производные As и Bi занимают промежуточные положения.

При термическом разложении пентафенил-фосфора наблюдается образование бензола и P-фенил-дифенилен-фосфина за счет отщепления свободных фенил-радикалов ([5]), что подтверждается полимеризацией стирола при нагревании в присутствии пентафенил-фосфора ([1]). Наряду с этим в качестве побочных продуктов выделены дифенил и трифенилфосфин. Пентафенил-сурьма распадается исключительно на трифенил-сурьму и дифенил ([2]).

Процесс разложения пентафенил-мышьяка и висмута проходит с выделением фенил-радикалов, но вместе с тем идет молекулярный распад с образованием дифенила и соответствующих трифенил-производных, причем количественное содержание дифенила особенно увеличивается у висмута. Термическая устойчивость этих соединений, за исключением пентафенил-висмута ([3]), увеличивается последовательно от P к As и Sb.

Образование бензола при термическом разложении пентафенил-фосфора, мышьяка и висмута объясняется радикальной реакцией, действие же кислот на все пентафенил-производные проходит по ионному механизму ([2]):

$$(C_6H_5)_5Z + HHal \rightarrow (C_6H_5)_4ZHal + C_6H_6, \text{ где } Z = P, As, Sb, Bi.$$

Отмечено, что анионная подвижность фенильных групп последовательно повышается от P к Bi. Это подтверждается также скоростью комплексообразования с $(C_6H_5)_3B$, идущего по реакции:

$$(C_6H_5)_5Z + B(C_6H_5)_3 \rightarrow [(C_6H_5)_4Z][B(C_6H_5)_4],$$

которая возрастает от P к Bi ([3]).

При реакции галоидирования пентафенил-производных образуются пергалоиды:

$$C_6H_5)_5Z + 2Hal_2 \rightarrow [(C_6H_5)_4Z]Hal_3 + C_6H_5Hal,$$

стабильность которых понижается от P через As и Sb к Bi в последовательном порядке от иода к хлору ([3]).

Реакция пентафенил-фосфора с хлороформом также описана как ионная реакция, которая идет с образованием тетра-фенилфосфонийхлорида и бензилиденхлорида ([5]):

$$(C_6H_5)_5P + CHCl_3 \rightarrow (C_6H_5)_4PCl + C_6H_5CHCl_2.$$

Нами изучались многочисленные реакции как термические, так и фотореакции металлоорганических соединений и комплексных типа $LiB(C_6H_5)_4$ ([6]), которые могут проходить как по ионному, так и радикальному механизмам. В среде хлороформа имела место во всех случаях радикальная реакция образования бензола за счет отрыва фенил-радикалом водорода от хлороформа. Так как нам казалось мало вероятным ионное течение реакции распада пентафенил-фосфора в хлороформе, мы решили проверить данную реакцию и более подробно исследовать ее продукты, что не было сделано в указанной выше работе. Действительно, при обычной температуре, и быстрее при нагревании или облучении у. ф. светом, установлено, что пентафенил-фосфор реагирует по схеме, тождественной радикальным реакциям $(C_6H_5)_2Hg$ ([7]), $(C_6H_5)_4Sn$ ([8]), $(C_6H_5)_3Bi$ ([8]), $(C_6H_5)_4Pb$ ([8]), $LiB(C_6H_5)_4$ ([6]):

$$(C_6H_5)_5P \rightarrow (C_6H_5)_4P + C_6H_5 \quad (1)$$

$$C_6H_5 + CHCl_3 \rightarrow C_6H_6 + CCl_3 \quad (2)$$

$$(C_6H_5)_4P + CHCl_3 \rightarrow (C_6H_5)_4PCl + (CHCl_2). \quad (3)$$

Как видно из приведенной схемы, реакция идет с образованием тетрафенилфосфонийхлорида (количественный выход) и бензола (60—65%). В продуктах реакции бензилиденхлорид не был обнаружен.

Получив подтверждение радикального механизма реакции пентафенил-фосфора с хлороформом, мы решили проверить взаимодействие его с рядом других растворителей, которые обычно используются при изучении свободно-радикальных реакций.

При проведении реакции пентафенил-фосфора с четыреххлористым углеродом в атмосфере азота при комнатной температуре и встряхивании в течение 150 час., или при нагревании в течение одного часа, а также при облучении у. ф. светом, нами были выделены тетрафенилфосфонийхлорид с количественным выходом и хлорбензол (64%). Реакция проходит аналогично вышеописанной схеме:

$$(C_6H_5)_5P \rightarrow (C_6H_5)_4P + C_6H_5 \quad (1)$$

$$C_6H_5 + CCl_4 \rightarrow C_6H_5Cl + CCl_3 \quad (2)$$

$$(C_6H_5)_4P + CCl_4 \rightarrow (C_6H_5)_4PCl + CCl_3 \quad (3)$$

Для окончательного подтверждения образования свободного фенил-радикала в реакциях пентафенил-фосфора мы использовали метод фиксации радикалов на ртуть, который с успехом применяется во многих случаях для идентификации свободных радикалов в растворах.

Действительно, при добавке ртути в реакцинную смесь, кроме реакции, проходящей по вышеизложенной схеме, наблюдается также конкурирующая реакция образования ртутноорганического соединения за счет фиксации фенил-радикала на ртуть:

$$C_6H_5 + Hg \rightarrow C_6H_5Hg \quad (4)$$

$$C_6H_5Hg + CCl_4 \rightarrow C_6H_5HgCl + CCl_3 \quad (5)$$

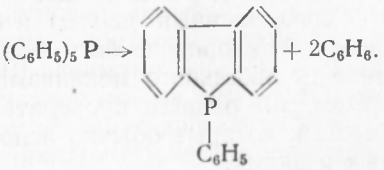
Выход фенилмеркурхлорида и хлорбензола зависит от условий реакции. С увеличением количества взятой ртути при энергичном встряхивании удалось почти полностью подавить реакцию образования хлорбен-

зола и получить почти количественный выход фенилмеркурхлорида. В данной реакции, кроме того, была обнаружена каломель, образование которой может быть объяснено реакцией четыреххлористого углерода со ртутью, инициированной пентафенил-фосфором. В этом отношении пентафенил-фосфор реагирует подобно перекисям.

При распаде пентафенил-фосфора в бензоле были выделены те же продукты, которые были получены при термическом распаде его в отсутствие растворителя ([5]), а именно: около 25% трифенилфосфина и 20% дифенила; кроме того, из смолистых продуктов реакции возгонкой в высоком вакууме было выделено небольшое количество Р-фенил-дифенилен-фосфина.

Известно, что взаимодействие фенил-радикалов с бензолом при отсутствии акцептора водорода идет с большим трудом; поэтому можно предположить, что фенил-радикал в данной реакции будет отрывать водород от $(C_6H_5)_4$, Р-радикала с образованием Р-фенил-дифенилен-фосфина, чему, вероятно, будет способствовать и геометрическая конфигурация исходного вещества. При проведении реакции пентафенил-фосфора с ртутью в бензоле при обычной температуре фиксации фенил-радикалов на ртуть не наблюдалось. Выделены те же продукты, что и в предыдущем случае.

Аналогично идет распад пентафенил-фосфора в пиридине при обычной температуре и энергичном встряхивании в течение 150 час. Если в реакции пентафенил-фосфора с бензолом Р-фенил-дифенилен-фосфин образуется в незначительном количестве, то здесь он является основным продуктом (около 60%). Кроме того, выделены бензол (около 50%) и незначительное количество дифенила. На основании полученных продуктов реакция протекает согласно схеме:



Можно было ожидать образование фенил-пиридинов за счет реакции фенил-радикалов или фенил-аниона с пиридином, но в данном случае были отмечены только следы γ-фенил-пиридина, выделенного в виде пикрата.

С отщеплением двух фенил-радикалов идет распад пентафенил-фосфора в метиловом и этиловом спиртах при обыкновенной температуре и стоянии в течение нескольких дней, или при нагревании в течение часа. Продуктами реакции являются бензол (65—70%), окись трифенилфосфина (количественный выход) и следы дифенила. Согласно этому реакция распада пентафенил-фосфора в спиртах протекает по уравнению:

$$(C_6H_5)_5P + 2ROH \rightarrow (C_6H_5)_3P(OR)_2 + 2C_6H_6;$$

$$(C_6H_5)_3P(OR)_2 + H_2O \rightarrow (C_6H_5)_3PO + 2ROH, \text{ где } R = CH_3,\ C_2H_5.$$

В данном случае бензол образуется за счет отрыва фенил-радикалом водорода гидроксильной группы, причем возникающий эфир гидролизуется влагой воздуха с образованием окиси трифенилфосфина.

Горьковский
государственный университет

Поступило
26 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Wittig, M. Rieber, Ann., **562**, 187 (1949). [2] G. Wittig, K. Clauss, Ann., **577**, 26 (1952). [3] G. Wittig, K. Clauss, Ann., **578**, 136 (1952). [4] G. Wittig, K. Torssell, Acta Chem. Scand., **7**, 1293 (1953). [5] G. Wittig, G. Geissler, Ann., **580**, 44 (1953). [6] Г. А. Разуваев, Т. Г. Брилкина, ДАН, **85**, 815 (1952); **91**, 861 (1953). [7] Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, ДАН, **64**, 77 (1949). [8] Г. А. Разуваев, В. В. Фетюкова, М. А. Шубенко, Уч. зап. Горьк. гос. унив., **15**, 91 (1949).