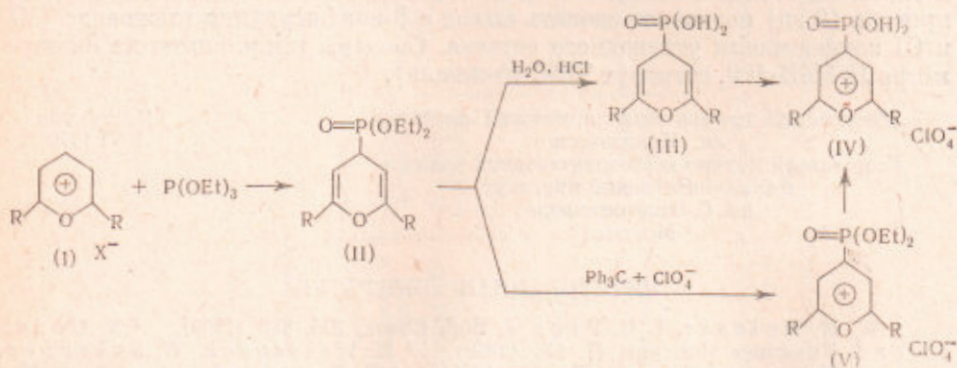


С. В. КРИВУН, С. Н. БАРАНОВ, О. Ф. ВОЗИЯНОВА
**ПЕРЕГРУППИРОВКА АРБУЗОВА В РЯДУ
АРОМАТИЧЕСКИХ КАТИОНОВ**

(Представлено академиком М. И. Кабачником 28 IX 1970)

В 2,4,6-тризамещенных солях пирилия нуклеофильная атака протекает преимущественно в α -положение пирилиевого катиона. На этом основаны почти все превращения этих соединений, связанные с рециклизацией пирилиевого кольца (¹, ²). Так, триметилфосфин взаимодействует с солями пирилия, приводя в конечном итоге к соответствующим фосфоринам (³, ⁴). Если же γ -положение катиона пирилия свободно, то взаимодействие с нуклеофильными агентами протекает по свободному положению. В соответствии с этим γ -незамещенные соли пирилия взаимодействуют с некоторыми ароматическими и гетероциклическими соединениями (⁵), трифенилфосфином (с образованием соответствующих фосфониевых солей) (⁶, ⁷) и др. Последнее привело нас к мысли использовать 4-незамещенные катионы пирилия в реакции Арбузова.

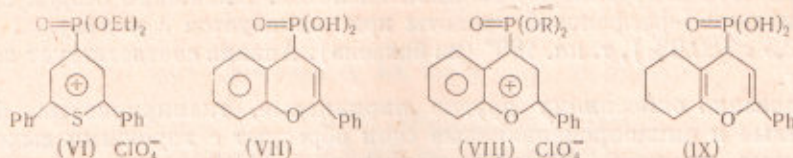
Изомеризация триалкилфосфинов в замещенные эфиры фосфоновых кислот распространена на некоторые хлорметилзамещенные пятичленные гетероциклы (⁸) и хлорпроизводные пиридина и акридина (⁹, ¹⁰). Нами показано, что хлориды, бромиды и иодиды солей пирилия, не имеющие заместителей в γ -положении, взаимодействуют с триэтилфосфитом по Арбузову, образуя соответствующие эфиры пиридилфосфоновых кислот (II). Реакцию проводят по классической схеме перегруппировки, прибавляя небольшой избыток триэтилфосфита к нагретой соли пирилия при одновременной отгонке образующегося галоидного этила. Эфиры пиридилфосфоновых кислот представляют собой вязкие неперегоняющиеся и труднокристаллизующиеся соединения, поэтому их переводят в пиридилфосфоновые кислоты (III) гидролизом при кипячении с концентрированной



соляной кислотой. Очищенная (через растворимую в воде натриевую соль) кислота III при кипячении с трифенилметилперхлоратом в ледяной уксусной кислоте отщепляет гидрид-ион, превращаясь в соответствующий перхлорат пирилия (IV). С другой стороны, эфир II, освобожденный от избытка триэтилфосфита, с тритилперхлоратом дает перхлорат диэтилового эфира пиридилфосфоновой кислоты (V). Причем в последнем случае, чтобы

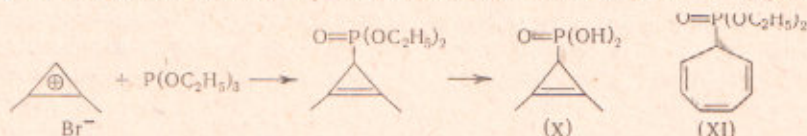
избежать гидролиза эфира V, процесс проводят в присутствии небольшого количества уксусного ангидрида.

В перегруппировку вступают 2,6-диарилпирильные соли I (где R = Ph, n-Br, -Ph, n-OCH₃, -Ph), бромид 2,6-дифенилпирилия, приводящий к соединению VI, 2-фенилбензопирилия (VII и VIII) и 2-фенил-



5,6,7,8-тетрагидробензопирилия (IX). Полученные фосфоновые кислоты (III, VI, VIII, X) представляют собой бесцветные или желтоватые кристаллические вещества, легко растворимые в водной щелочи и обычных органических растворителях, за исключением бензола и нормальных углеводородов; склонные кристаллизоваться с одной и более молекул воды. Так, пиририлфосфоная кислота III (при R = Ph) кристаллизуется с одной молекулой воды, которую не удается удалить даже длительным нагреванием в вакууме при температуре, близкой к температуре плавления кристаллогидрата. Другие фосфоновые кислоты отдают воду при перекристаллизации из бензола или других органических растворителей. Пирилий перхлораты (IV, V, VI, VIII) — желтые кристаллические вещества, по физическим свойствам неотличимы от обычных солей пирилия. Эфиры пиририлфосфоновых кислот легко гидролизуются до соответствующих кислот (IV, VI, VIII при R = H). С идентификационной целью некоторые пиририлфосфоновые кислоты превращались в соответствующие пиридины (пропускание сухого аммиака в суспензию пирилиевой соли в спирте).

Ранее отмеченное сходство γ -незамещенных катионов пирилия с катионами тропилия и дифенилциклопропилия распространяется и на реакцию Арбузова. Так, подобно солям пирилия, бромид циклопропилия легко взаимодействует с триэтилфосфитом; при этом после гидролиза удалось получить дифенилциклопропенилфосфоновую кислоту X. В случае соли



тропилия в результате перегруппировки получен циклогептатриенилфосфоновый эфир (XI) — бесцветная маслянистая жидкость, быстро темнеющая на воздухе. Ни X ни XI не удалось превратить в соответствующие катионы вышеописанным методом.

Все синтезированные соединения идентифицировались элементарным анализом и и.-к. спектрами. Так в и.-к. спектрах полученных пирилиевых солей имеются сильные полосы в области 1630—1610 см⁻¹ и 1500 см⁻¹, характерные для пирилиевого катиона (14), в области 1100 и 630 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям аниона ClO₄⁻ и ряд полос, соответствующих валентным и деформационным колебаниям P—C, P=O и P—O—C остатка фосфоновой кислоты и ее диэтилового эфира.

Экспериментальная часть

И.-к. спектры синтезированных соединений в виде пасты в вазелиновом масле сняты на спектрофотометре UR-20.

Пиририлфосфоная кислота III (R = C₆H₅). К 3,2 г (0,01 моля) 2,6-дифенилпирилий бромида, помещенного в трехгорлую колбу (мешалка, капельная воронка и насадка Ворца с холодильником Либиха) и нагретого до 100° по каплям при перемешивании приливают 2,5 г

(0,015 моля) триэтилфосфита. Образующийся при этом бромистый этил отгоняется. Реакционную смесь выдерживают 0,5 часа при 100°. Полученный эфир II гидролизуют кипячением с 15 мл концентрированной HCl при перемешивании в течение 2 час. По охлаждении осадок отделяют, растворяют в насыщенном растворе NaHCO₃, раствор экстрагируют бензолом и водный слой нейтрализуют соляной кислотой. Выпавший осадок 2,6-дифенилпиперид-4-фосфоновой кислоты кристаллизуется с молекулой воды. Выход 2,5 г (80,0%), т. пл. 160° (из бензола). Анализ соответствует вычисленному.

Аналогично описанному другие пиперидиновые, трипиперидиновые, бензопиперидиновые и циклопропенилиновые соли образуют с хорошими выходами фосфоновые кислоты. Состав перечисленных соединений подтвержден данными элементарного анализа и и.-к. спектроскопии.

При обработке полученных фосфоновых кислот трифенилметилперхлоратом образуются трифенилфосфоновые кислоты.

Донецкое отделение физико-органической химии
института физической химии
Академии наук УССР

Поступило
18 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Н. Дорофеевко, С. В. Кривун и др., Усп. хим., 24, 219 (1965).
² K. Dimrot, Angew. Chem., 72, 331 (1960). ³ G. Märkl, Angew. Chem., 78, 907 (1966). ⁴ А. И. Толмачев, Э. С. Козлов, ЖТХ, 37, 1922 (1967). ⁵ С. В. Кривун, ДАН, 180, 615 (1968). ⁶ С. В. Кривун, ДАН, 182, 347 (1968). ⁷ Ю. А. Жданов, С. В. Кривун, В. А. Поленов, Хим. гетероцикл. соед., 5, 368 (1969). ⁸ Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, ЖОХ, 21, 1869 (1951). ⁹ G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 69, 1002 (1947). ¹⁰ A. Burger, J. Clements et al., J. Org. Chem., 20, 1383 (1959). ¹¹ A. T. Balaban, J. Mateescu, M. Ellian, Tetrahedron, 18, 1083 (1962).