

УДК 547.241+547.835+547.821+547.558.1

ХИМИЯ

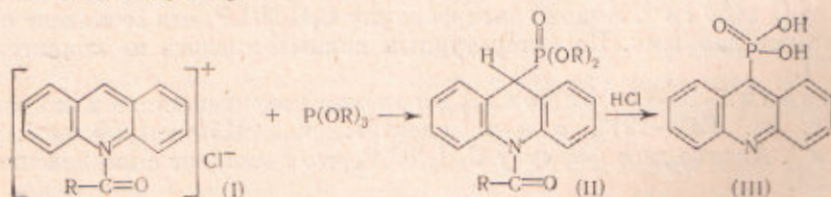
А. К. ШЕЙНКМАН, Г. В. САМОЙЛЕНКО, С. Н. БАРАНОВ

ПЕРЕГРУППИРОВКА АРБУЗОВА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ КАТИОНОВ *

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 22 VI 1970)

Ароматические цикламмониевые катионы при взаимодействии с С—Н-кислотными соединениями замещают подвижный атом водорода этих соединений на гетероциклический остаток (так называемая реакция гетарилирования) ⁽¹⁻³⁾ подобно тому, как это происходит в реакциях алкилирования, ацилирования или тропилирования ⁽⁶⁾. В связи с этим можно было допустить, что гетероароматические катионы так же, как и различные алкилирующие и ацилирующие агенты ⁽⁷⁾ или катион тропилия ⁽⁸⁾, при взаимодействии с нуклеофильными триалкилфосфитами способны вызывать перегруппировку Арбузова с образованием фосфоновых кислот гетероциклического ряда. Существующие методы синтеза этих кислот основаны на перегруппировке Арбузова при действии галоидзамещенных гетероциклов на триалкилфосфиты ⁽⁹⁻¹²⁾. Однако некоторые галоидгетероциклы, например, 2-хлор или 2-бромпиридины в эту реакцию не вступают ⁽¹⁰⁾.

Недавно был предложен синтез фосфоновых кислот акридинового ряда взаимодействием четвертичных солей акридиния с диэтилнатрий фосфатом по Михаэлису — Беккеру ⁽¹³⁾. Одновременно ⁽¹⁴⁾ мы предложили более общий метод синтеза гетероциклических фосфоновых кислот реакцией триалкилфосфитов с N-ацильными солями шестичленных азотистых гетероциклов, например:



Таким путем, не выделяя промежуточно образующиеся N-ацилдигидрофосфонаты типа II, мы получили фосфоновые кислоты акридина III, хинолина и пиридина с выходом 30—40%.

Особенно удобным оказалось проведение этой реакции с протонными солями некоторых шестичленных азотистых гетероциклов. Так, в реакции с хлоргидратом акридина нам удалось получить не только 9-акридинилфосфоновую кислоту (III), но и диалкил-9,10-дигидроакридин-9-фосфонаты (IV), при дегидрировании которых были получены диалкил-акридин-9-фосфонаты (V) и далее кислым гидролизом акридинил-9-фосфоновая кислота.

В и.-к. спектре соединений IV, V можно отметить интенсивные полосы поглощения: $\nu_{\text{P=O}}$ 1245, $\nu_{\text{P-O-C}}$ 1020—1050, $\nu_{\text{N-H}}$ 3295 и $\nu_{\text{C-H}}$ 2910—2990 см^{-1} , подтверждающие их строение.

Отметим, что найденная нами реакция, как мы и предсказывали ⁽¹⁴⁾, является, по-видимому, общей для любых гетероароматических катионов,

* Сообщение XII из серии «Реакции цикламмониевых катионов». Предыдущее сообщение ⁽¹⁾.

что недавно подтвердил один из нас, распространив ее на пирилиевые катионы⁽¹³⁾.

Диэтил-9,10-дигидроакридинил-9-фосфонат (IV). К суспензии (0,01 мол.) хлоргидрата акридина в бензоле при кипении и постоянном перемешивании добавляли (0,012 мол.) триэтилфосфит и продолжали кипятить 12 час. Выход 70% от теории, т. пл. 189—190°, R_f 0,52 (одно пятно на окиси алюминия в системе растворителей бензол : гексан : хлороформ : этанол 6 : 1 : 30 : 1), что совпадает с лит. данными⁽¹³⁾.

Аналогично были получены: дипропил-9,10-дигидроакридинил-9-фосфонат (выход 70%), т. пл. 175—176°, R_f 0,49 (анализ дает формулу $C_{15}H_{24}NO_3P$) и дибутил-9,10-дигидроакридинил-9-фосфонат (выход 40%), т. пл. 142—147°, R_f 0,50. Анализ дает формулу $C_{21}H_{28}NO_3P$.

Диэтилакридинил-9-фосфонат (V) получали, как описано в⁽¹³⁾, окислением IV хлоранилом в бензольном растворе. Выход 65%, т. пл. 94—95°, R_f 0,74, что совпадает с данными⁽¹³⁾.

Акридинил-9-фосфоновая кислота. Метод А. Раствор диалкилакридинил-9-фосфоната (V) в HCl (1 : 1) кипятят, осадок промывали водой, растворяли в 3*N* растворе NaOH и осаждали HCl, желтый кристаллический порошок, т. пл. выше 300°, выход 55%. Анализ дает формулу $C_{13}H_{10}NO_3P \cdot 2H_2O$.

Метод Б. К смеси акридина и хлористого бензоила, нагретой до 110—130°, при перемешивании постепенно добавляли безводный триэтилфосфит и нагревали 6 час. при 150—160°. Затем реакционную смесь кипятили в HCl, нерастворившийся осадок после охлаждения отделяли, растворяли в 10% растворе щелочи, фильтровали, фильтрат нейтрализовали раствором HCl и отделяли выпавшее зеленое вещество с т. пл. 248—250° (с разложением); выход 40% от теории. Анализ показывает состав $C_{13}H_{10}NO_3P$, что совпадает с вычисленными данными. При стоянии вещество превращается в желтую модификацию акридинил-9-фосфоновой кислоты, т. пл. выше 300°.

Хинолинил-2-фосфоновая кислота получена по методу Б, выход 25%, т. пл. 348—350° (с разложением); и.к. спектр (таблетка с KBr): ν_{P-O} 1450 cm^{-1} . Анализ дает формулу $C_9H_8NO_3P$, что совпадает с вычисленными данными. По литературным данным кислота не плавится до 300°⁽¹⁰⁾.

Пиридил-2-фосфоновая кислота получена аналогично, выход 30%, т. пл. 190—191°, в и.к. спектре: $\nu_{P=O}$ 1270—1300 cm^{-1} ; ν_{P-O} 1420 cm^{-1} . Анализ дает формулу $C_8H_6NO_3P$, что совпадает с вычисленными данными.

Донецкий государственный университет
Донецкое отделение физико-органической химии
Института физической химии
Академии наук СССР

Поступило
8 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. К. Шейнкман, А. К. Токареви др., Хим. гетероциклич. соед. № 5 (1971).
² А. Н. Кост, А. К. Шейнкман, Н. Ф. Козаринова, ЖОХ, 34, 2044 (1964). ³ А. К. Шейнкман, А. Н. Кост и др., Журн. орг. хим., 4, 1286 (1968).
⁴ А. К. Шейнкман, С. Г. Потанинкова, С. Н. Баранов, Там же, 6, 614 (1970). ⁵ А. К. Шейнкман, А. К. Токарев, Хим. гетероциклич. соед., 955 (1969). ⁶ М. Э. Вольпин, Усп. хим., 29, 298 (1960). ⁷ Б. А. Арбузов, Реакц. и метод исслед. орг. соед., кн. 3, 1954, стр. 5. ⁸ М. Э. Вольпин, Докторская диссертация, М., 1960. ⁹ G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 69, 1002, 2242 (1947).
¹⁰ A. Burger, G. Chements et al., J. Org. Chem., 20, 1383 (1955). ¹¹ R. Bennet, A. Burger, W. Volk, J. Org. Chem., 23, 940 (1958). ¹² G. F. D'Alelio, U.S. Pat., 3041998 (1961). ¹³ D. Redmore, J. Org. Chem., 34, 1420 (1969). ¹⁴ А. К. Шейнкман, Г. В. Самойленко, С. Н. Баранов, ЖОХ, 40, 700 (1970). ¹⁵ О. Ф. Возианова, С. Н. Баранов, С. В. Кривун, ЖОХ, 40, 1905 (1970).