

Е. С. ШЕНЕЛЕВА, П. И. САНИН, Д. М. ОЛЕЙНИК,
Е. И. БАГРИЙ, А. А. ПОЛЯКОВА

ФОСФОНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АДАМАНТАНА

(Представлено академиком М. И. Кабачником 11 VIII 1971)

До недавнего времени в литературе не были описаны фосфоновые производные адамантана, содержащие связь углерод — фосфор. Известно, что одним из методов синтеза фосфорорганических соединений со связью углерод — фосфор является окислительное хлорфосфонирование — реакция галлоидных производных трехвалентного фосфора (главным образом, треххлористого фосфора) с различными углеводородами в присутствии кислорода (¹). Как и другие реакции, например окисление углеводородов, реакция окислительного хлорфосфонирования протекает по радикальному механизму (²).

Целью настоящего исследования было получение фосфоновых производных адамантана при помощи реакции окислительного хлорфосфонирования (³). Раствор адамантана в избытке треххлористого фосфора помещался в сосуд для окисления, куда через пористую пластинку (впяченную в дно сосуда) подавался сухой кислород. Температура реакционной смеси поддерживалась от +3 до —5°; продолжительность реакции 26—30 час. После перегонки в вакууме из реакционной смеси был выделен дихлорангидрид адамантилфосфоновой кислоты, который сразу закристаллизовывался. После возгонки в вакууме он плавился при 75—76°, в запаянном капилляре. При кипячении с водой в течение 5 час. из дихлорангидрида получена адамантилфосфоновая кислота, которая была очищена через натровую соль, после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты полученная кислота имела т. пл. 260—262°.

Действием на дихлорангидрид метилата натрия в растворе толуола при нагревании получен метиловый эфир адамантилфосфоновой кислоты, который после очистки возгонкой в вакууме имел т. пл. 49,5—50°. Независимо от нас, Штеттер и Диктер синтезировали адамантилфосфоновую кислоту и ее хлорангидрид, исходя из 1-бромадамантана и треххлористого фосфора в присутствии бромистого алюминия. Характеристики полученных ими хлорангидрида и кислоты (т. пл. 101—102° и 297—305° соответственно) отличались от полученных нами (⁴). Эфиров и других производных адамантилфосфоновой кислоты авторам получить не удалось.

Нами был воспроизведен синтез адамантилфосфоновой кислоты и ее хлорангидрида указанным методом. Температура плавления хлорангидрида соответствовала описанной Штеттером и Диктером и отличалась от температуры плавления хлорангидрида, полученного методом окислительного хлорфосфонирования. Из хлорангидрида взаимодействием с соответствующими спиртами натрия в толуоле (при нагревании) нами были получены метиловый, этиловый и изопропиловый эфиры адамантилфосфоновой кислоты.

В табл. 1 даны характеристики синтезированных нами соединений обоими методами. Были получены также анилиновые соли адамантилфосфоновой кислоты (I и II) и паратолуидиновая соль II. Судя по данным табл. 1 и 2, соединения, полученные обоими методами (соединения I и II), являются изомерами.

Для установления строения синтезированных соединений получены их спектры поглощения в инфракрасной области, масс-спектры и спектры протонного магнитного резонанса. И.-к. спектры поглощения были получены на спектрофотометре Ур-20 с четырехщелевой программой. Сопоставление спектров поглощения эфиров, кислот и дихлорангидридов, полученных двумя методами, показало, что заместитель (фосфоновая группировка) находится при различных углеродных атомах поскольку скелетные колебания

Т а б л и ц а 1

Производные адамантилфосфоновой кислоты

Формула	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %			
		С	Н	Р	С	Н	Р	
RPOCl ₂	I	401—402	47,50	6,08	12,35	47,25	5,95	12,32
	II	75—76						
RPO(OH) ₂	I	297—304	55,39	8,02	14,38	55,55	7,92	14,32
	II	260—262						
RPO(OCH ₃) ₂	I	59—60	59,09	8,76	12,77	59,00	8,65	12,67
	II	49,5—50						
RPO(OC ₂ H ₅) ₂	I	12—17	61,30	9,35	11,25	61,74	9,25	11,37
RPO(OC ₃ H ₇) ₂ - <i>изо</i>	I	38—40	—	—	10,10	—	—	10,31
[RP(O)(OH)O] ₂ Ni	II	—	49,05	6,53	12,71	49,07	6,59	12,66

Примечание. R — адамантил, I — соединения, полученные исходя из 1-бромадамантана; II — полученные окислительным хлорфосфонированием.

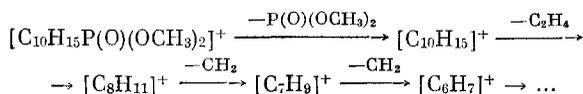
(область от 400 до 1000 см⁻¹), а также деформационные СН-колебания (1300—1400 см⁻¹) существенно различаются. При сопоставлении спектров дихлорангидридов, в которых отсутствует интенсивное поглощение в области 1000—1100 см⁻¹ (группа Р—О—СН₃), обнаружено значительное различие и в этой области.

Масс-спектры двух изомерных метиловых эфиров адамантилфосфоновой кислоты сняты на масс-спектрометре МХ-1303 при энергии ионизирующих электронов 50 эв, ускоряющем напряжении 2 кв, при темпера-

Т а б л и ц а 2

Формула	Т. пл., °С	N, %		
		найд.	выч.	
RPO(OH) ₂ ·C ₆ H ₅ NH ₂	I	297—300	4,70	4,52
	II	236—237	4,43	
RPO(OH) ₂ ·СН ₃ С ₆ H ₄ NH ₂	II	216—217	4,31	4,32

туре ионного источника и системы напуска 150°. Метиловые эфиры адамантилфосфоновой кислоты, полученные обоими методами, характеризуются примерно одинаковой интенсивностью пиков молекулярных ионов: 27,5 и 26,4% от максимального пика в масс-спектре. Максимальный пик в обоих соединениях соответствует адамантил-иону с массой 135 *m/e*, образующемуся при разрыве связи С—Р. Низкомолекулярная часть спектра, так же как и самого адамантана, отвечает фрагментам адамантанового ядра, образующимся при его распаде. Распад эфира адамантилфосфоновой кислоты можно представить в виде:



Следует, однако, отметить, что количественные характеристики масс-спектров производных адамантана, полученных обоими методами, свидетельствуют об их значительном различии.

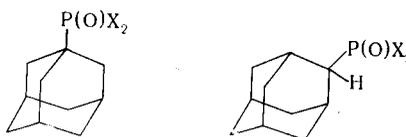
Вероятность образования некоторых ионов с массой $135\ m/e$ по масс-спектрам адамантана и его производных (в процентах от полного ионного тока): адамантан 5,5; 1-пропиладамантан 41,7; 2-пропиладамантан 33,3; метиловый эфир адамантилфосфоновой кислоты (I) 34,1; метиловый эфир адамантилфосфоновой кислоты (II) 29,2.

Рассмотрение масс-спектров позволяет сделать предположение, что изомеры I соответствуют адамантил-1-фосфоновой кислоте, а изомеры II — адамантил-2-фосфоновой кислоте.

Метиловый эфир адамантилфосфоновой кислоты II был подвергнут хроматографическому анализу: получен один пик на хроматограмме, подтверждающий чистоту исследуемого эфира. Анализ проводился на 30-метровой капиллярной колонке диаметром 0,28 мм и стационарной фазой XF-1150. Эффективность колонки 70 000 т.т., детектор пламенно-ионизационный. Для метиловых эфиров I и II были определены спектры п.м.р. Определение проводилось на спектрометре А 56/60 (Вариан) на рабочей частоте 60 Мгц в CCl_4 . Спектр п.м.р. эфира I содержит дублетный сигнал протонов метильных групп ($\delta - 3,67$ м.д., $J_{PH} = 11$ гц), что соответствует данным⁽⁵⁾ для метоксигрупп в соединениях аналогичного строения, а также содержит три сигнала протонов адамантанового ядра с положением максимумов в шкале δ 1,78; 1,91 и 2,01 м.д. (внутренний стандарт — тетраметилсилан). Спектр эфира II содержит точно тот же дублет метильных протонов и пять пиков с величинами химических сдвигов 1,26, 1,44, 1,78, 2,22 и 2,47 м.д. В тех же условиях были определены спектры п.м.р. хлорангидридов I и II. Спектр хлорангидрида I содержал также три сигнала, отвечающих протонам адамантанового ядра, с химическими сдвигами в шкале δ : широкий сигнал 1,83, 2,06 и 2,19 м.д. Спектр хлорангидрида II содержал четыре сигнала 1,85, 2,04, 2,17 и дублет с 2,65 м.д. $J_{PH} = 9$ гц (спин-спиновое взаимодействие, характерное для расщепления P—CH в α -положении). Соотношение интегральных интенсивностей в спектре хлорангидрида I 2 : 1 : 2, хлорангидрида II 10 : 2 : 2 : 2.

Распределение интенсивностей в спектре хлорангидрида I соответствует изомеру, замещенному в положение 1 адамантанового ядра. Рассмотрение спектров п.м.р. подтверждает предположение, что при окислительном хлорфосфорировании образуется изомер в положение 2, а при синтезе из 1-бромадамантана — в положение 1-адамантанового ядра.

Таким образом, получены два ряда фосфоновых производных адамантана, отличающихся положением заместителя в адамантановом ядре.



$X = Cl, OH, OCH_3, OS_2H_5, OS_3H_7$.

Как известно, реакции замещения протекают преимущественно по третичному атому углерода; в химии адамантана этот вопрос изучен недостаточно⁽⁶⁾. В рассматриваемом случае в радикальной реакции окислительного хлорфосфорирования образуются радикальные адамантаны в положении 2, что составляет особый интерес. Возможно, что этот результат связан с большей стабильностью радикала адамантил-2 по сравнению с радикалом адамантил-1 (большая продолжительность жизни).

Авторы выражают благодарность доктору Янеку за проведение хроматографического исследования метилового эфира адамантилфосфоновой кислоты, А. Ю. Кошевику и М. В. Шишкиной и А. А. Лапшевой, принявшим участие в проведении анализов.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, М. А. Энглин, ДАН, **67**, № 2, 293 (1949). ² Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, М. А. Энглин, ДАН, **68**, № 2, 333 (1950). ³ Е. С. Щепелева, П. И. Санин и др., Авт. свид. № 319224; Булл. изобр., № 32 (1971). ⁴ H. Stetter, W. Dieter, Chem. Ber., **102**, 3364 (1969). ⁵ J. F. Nixon, R. Schmutzler, Spectrochim. acta, **22**, 565 (1966). ⁶ В. В. Севостьянова, М. М. Краюшкин, А. Г. Юрченко, Усп. химии, **39**, № 10, 1721 (1970).