

УДК 547.785.5

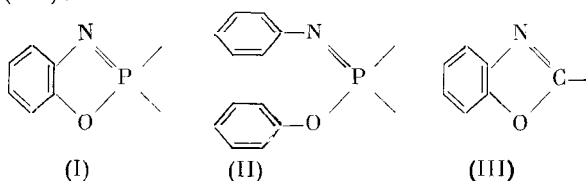
ХИМИЯ

Академик М. И. КАБАЧНИК, Н. А. ТИХОНИНА,
Б. А. КОРОЛЕВ, В. А. ГИЛЯРОВ

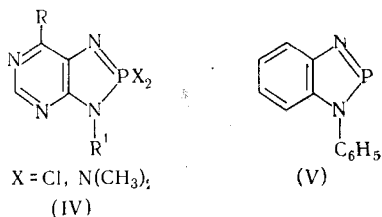
2-ФОСФАБЕНЗОКСАЗОЛЫ — НОВЫЙ ТИП ЦИКЛИЧЕСКИХ ИМИДОФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ациклические фосфоримиды $R_3P=NR'$ характеризуются высокой основностью, превышающей основность близких по строению углеродистых соединений (¹). Из циклических имидофосфорных соединений широко обследованы в отношении основности замещенные по фосфору 1,3,5,2,4,6-триазатрифосфорины $(RR'P=N)_3$ (²), которые сильно уступают по основности своим ациклическим прототипам. Хотя эти соединения относятся к типу циклических фосфамидинов, содержащих систему связей $-N=P(RR')-N=$, их основность резко понижена по сравнению с фосфамидинами (³). Причин такого резкого понижения основности может быть две: либо это связано с наличием у имидного атома азота электроотрицательного заместителя (соседней фосфоримидной группы) (⁴), либо это результат образования псевдоароматического цикла с $p_\pi-d_\pi$, π -связями, в которых орбитали двух электронных пар азота, не участвующих в образовании σ -связей, перекрываются с d_π -орбиталями двух соседних атомов фосфора (⁵), что, естественно, понижает основность атомов азота.

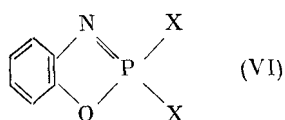
В этой связи представляет большой интерес исследование основности ароматических (или псевдоароматических) циклов, включающих $P=N$ -связи, но не содержащих сильно электроотрицательных заместителей у атомов азота. В качестве примера такого рода систем мы избрали систему 2-фосфабензоксазола (I), которая представляет собой циклический аналог фенокси-N-фенилимидофосфоранов (II) и фосфорный аналог бензоксазола (III).



Вещества, содержащие связь $P=N$ в пятичленном цикле, мало изучены. Имеется сообщение о синтезе хлорангидрида и амида структуры (IV) (⁶) и 2-фосфабензимидазола (V) с двухкоординационным атомом фосфора (⁷). Первая задача нашего исследования была чисто синтетическая.

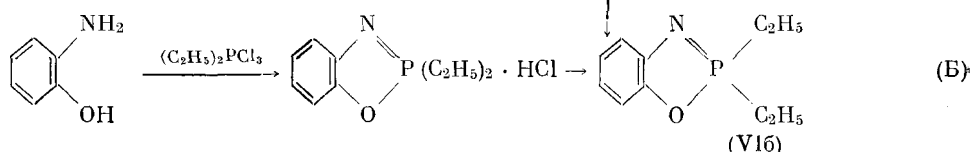
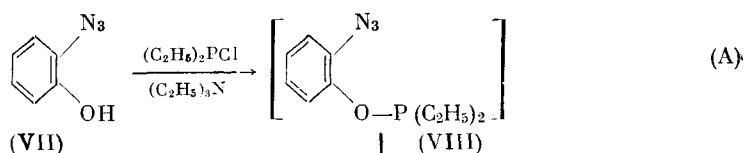


Мы разработали методы синтеза и изучили некоторые свойства 2-фосфабензоксазолов (VI) — циклических систем нового типа



а) X=Cl; б) X=C₂H₅; в) X=OC₂H₅; г) X=OCH₃; д) X=OC₆H₅; е) X=OC₆H₄Cl-п.

2,2-Диэтил-2-фосфабензоксазол (VIб) получен следующими двумя способами:



По методу (А) 2,2-диэтил-2-фосфабензоксазол (VIб) получали из *о*-азидофенола (VII) и диэтилхлорфосфина. Первую стадию — замену хлора в диэтилхлорфосфине на *о*-азидофеноксильную группу проводили при пониженной температуре ($-10 \div -5^\circ$) в присутствии триэтиламина в эфире. Вторую стадию — циклизацию *о*-азидофенилдиэтилфосфинита (VIII) осуществили постепенным повышением температуры до комнатной (после отделения осадка хлоргидрата триэтиламина).

По методу (Б) 2,2-диэтил-2-фосфабензоксазол (VIб) синтезировали взаимодействием *о*-аминофенола с диэтилтрихлорфосфораном в CCl₄ при нагревании, т. е. комбинированием реакции Кирсанова⁽³⁾ и циклизации с отщеплением хлористого водорода. В этом случае 2,2-диэтил-2-фосфабензоксазол выделяется из реакции в виде хлоргидрата, из которого свободное основание получено действием триэтиламина. Температура плавления препаратов 2,2-диэтил-2-фосфабензоксазола, полученных по методам (А)

Таблица 1

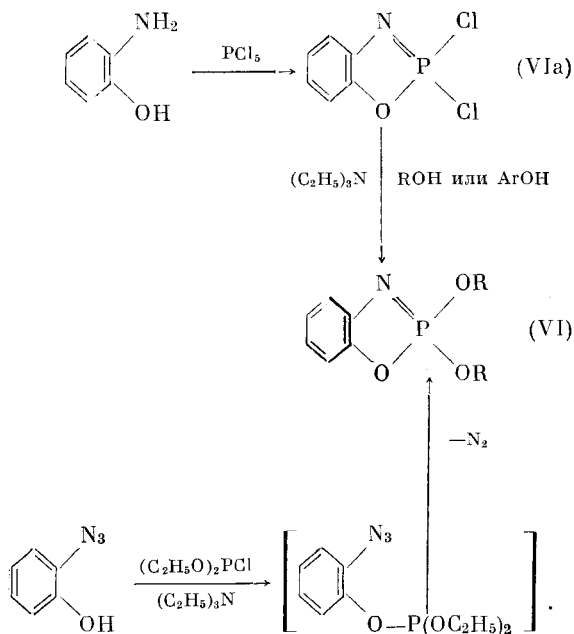
Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто-формула	С, %		Н, %		Р, %		pK _a (CH ₃ NO ₂)	Мол. вес	
				най-дено	вы-числ.	най-дено	вы-числ.	най-дено	вы-числ.		най-дено	вы-числ.
VIa ¹	40	270	C ₆ H ₄ Cl ₂ NOP					15,0	14,9		214 ²	207
VIб ³	26	169—170	C ₁₀ H ₁₄ NOP	61,2	61,5	7,2	7,2	15,8	15,8	5,6	214 ⁴	195
VIб ⁵	13	169—170	C ₁₀ H ₁₄ NOP	61,4	61,5	7,2	7,2	15,8	15,8	5,6	214 ⁴	195
VIв ⁶	53	104,5—105	C ₁₀ H ₁₄ NO ₂ P	52,8	52,8	6,2	6,2	13,5	13,6	3,5	243 ⁷	227
VIв ⁷	12	104,5	C ₁₀ H ₁₄ NO ₂ P					13,3	13,6	3,5		
VIг ⁸	18	168—169	C ₈ H ₁₀ NO ₂ P	48,3	48,1	5,4	5,1	14,8	15,5	3,5		
VIд ⁹	83	201—202	C ₁₀ H ₁₄ NO ₂ P	66,7	66,3	4,4	4,4	9,6	9,6			
VIе ⁹	64	209—210	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ NO ₃ P					8,0	7,8			
VIг ⁹	74	39—40	C ₆ H ₅ N ₂ O									
X ¹⁰	100	Масло	C ₁₂ H ₁₉ JNOP									
XI ¹¹	55	120—120,5	C ₂₄ H ₂₉ BNOP					5,3	5,6			

¹ Найдено %: Cl 34,1; вычислено %: Cl 34,1; ² по методу Арчибальда⁽¹⁵⁾; ³ по методу (А), возгоняется при 170°/0,03 мм рт. ст.; ⁴ по Раству; ⁵ по методу (Б); ⁶ исходя из (VIa); ⁷ по методу (А); ⁸ найдено %: Cl 17,4; вычислено %: 18,0; ⁹ т. кип. 59°/1 мм, найдено %: N 31,0; вычислено %: N 31,1; ¹⁰ найдено %: J 35,7; вычислено %: J 36,1; ¹¹ найдено %: B 1,8; вычислено %: B 1,9.

и (Б), совпали в простой и смешанной пробе. Они имеют одинаковые величины R_f (тонкослойная хроматография на Al_2O_3 в системе гексан — ацетон, 22 : 3) и идентичные и.к. спектры.

2-Фосфабензоксазолы, содержащие у фосфора алкоксильные или ароксильные группы, были получены из 2,2-дихлор-2-фосфабензоксазола (VIa), который в свою очередь получен нагреванием *o*-аминофенола с пятихлористым фосфором в CCl_4 . Строение хлорангидрида (VIa) доказано элементарным анализом, измерением молекулярного веса и химическими реакциями. Замена хлора на алкокси- и ароксигруппы осуществлена реакциями с этиловым или метиловым спиртами или фенолом и *n*-хлорфенолом в присутствии триэтиламина в бензоле. Следует отметить, что ранее ⁽⁹⁾ не удалось провести подобную замену атомов хлора на алкоксигруппы в мономерных и димерных *N*-арилимидотрихлорфосфоранах («трихлорфосфазоарилах»).

2,2-Диэтокси-2-фосфабензоксазол (VIв) был получен также по методу (А) — действием азидофенола (VII) на диэтилхлорфосфит в присутствии триэтиламина в две совмещенные стадии, аналогично синтезу (VIб) (см. схему):



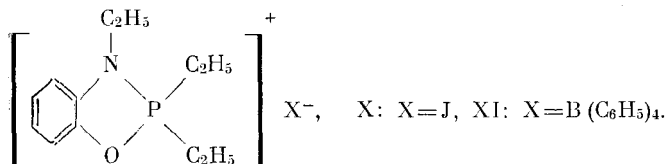
Препараты VIв, полученные обоими методами, оказались идентичными по температурам плавления в простой и смешанной пробе, по величинам R_f (условия хроматографирования те же) и и.к. спектрам. Циклическая структура VIб и VIв и, следовательно, VIa подтверждена определением молекулярного веса; результаты определения соответствуют номеру.

o-Азидофенол (VII) синтезировали действием азидата натрия на диазотированный *o*-аминофенол. Описанный в литературе метод синтеза *o*-азидофенола ⁽¹⁰⁾, позволяющий получить его в виде гидрата, мы, естественно, не могли использовать.

В качестве модельной реакции для синтеза веществ VIб и VIв мы провели реакцию *o*-азидофенола с трифенилфосфином, приводящую к образованию трифенилфосфин-*N*-*o*-оксифенилимина (IX) ⁽¹¹⁾. Строение IX подтверждено данными и.к. спектра (наличие полос поглощения при 1350 см^{-1} ($P = N$ -колебание) и при 3250 см^{-1} (колебание гидроксила, вовлеченного в водородные связи)).

Для производных 2-фосфабензоксазола характерно резкое понижение основности и нуклеофильности по сравнению с ациклическими имидофосфорными соединениями. Как видно из данных табл. 1, все получаемые 2,2-замещенные 2-фосфабензоксазолы — очень слабые основания: pK_a в нитрометане (титрование хлорной кислотой ⁽¹²⁾) ниже 5,6.

2,2-Диэтил-2-фосфабензоксазол (VIb) образует иодоэтилат X лишь при длительном кипячении с избытком иодистого этила в ацетонитриле. Ионная структура полученного иодида 2,2-диэтил-3-этил-2-фосфонабензоксазола (X) доказана превращением в тетрафенилборат (XI) при действии тетрафенилбората натрия



2,2-Диэтил-2-фосфабензоксазол не изменяется при длительном (100 час.) нагревании в сероуглероде при 90° в автоклаве.

Отличие 2-фосфабензоксазолов (VI) от соединений с ациклической $\text{P}=\text{N}$ -связью обнаружилось и при изучении и.к. спектров. Полоса $\text{P}=\text{N}$ -поглощения при 1340—1385 cm^{-1} , характерная для группы $\text{P}=\text{NC}_6\text{H}_5$ в ациклических имидофосфорных соединениях ^(13, 14), отсутствует в спектрах 2-фосфабензоксазолов. К так называемому $\text{P}=\text{N}$ -колебанию в этих циклах, по-видимому, следует отнести интенсивную полосу поглощения при 1270—1280 cm^{-1} .

Таким образом, изучение некоторых свойств 2-фосфабензоксазолов позволяет сделать вывод, что резкое понижение основности связи $\text{P}=\text{N}$ связано с замыканием пятичленного цикла, возможно обладающего ароматическим характером.

Выходы, константы и результаты анализов полученных веществ приведены в табл. 1.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
17 I 1972

Всесоюзный научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Кабачник, Phosphorus, in press. ² D. Feakins, H. A. Last, R. I. Shaw, Chem. and Ind., 1963, 164. ³ В. А. Гиляров, А. М. Максудов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2019; М. И. Кабачник, В. А. Гиляров и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 772. ⁴ М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 819. ⁵ D. P. Craig, N. L. Paddock, Nature, 181, 1052 (1958); D. P. Craig, J. Chem. Soc., 1959, 997; D. P. Craig, M. L. Hefferman et al., J. Chem. Soc., 1961, 1376; D. P. Craig, N. L. Paddock, J. Chem. Soc., 1962, 4118. ⁶ Н. В. Сазонов, А. А. Кропачева, Хим. гетероцикл. соед., № 5, 710 (1970). ⁷ K. Pilgram, F. Korte, Tetrahedron, 19, 137 (1963). ⁸ А. В. Кирсанов, ЖОХ, 22, 269 (1952). ⁹ Г. И. Деркач, И. Н. Жмурова и др., Фосазосоединения, Киев, 1965. ¹⁰ M. O. Forster, H. E. Fierz, J. Chem. Soc. 91, 1350 (1907). ¹¹ И. Н. Жмурова, А. П. Мартынюк, А. В. Кирсанов, ЖОХ, 41, 782 (1971). ¹² Б. А. Королев, Б. И. Степанов, Изв. высш. учебн. завед., Хим. и хим. технол., 11, 1193 (1968). ¹³ М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, Е. Н. Цветков, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2135. ¹⁴ W. Wiegrabe, H. Bock, Angew. Chem., Intern. Ed., 4, 90 (1965). ¹⁵ W. I. Archibald, J. Phys. Colloid Chem., 15, 1204 (1947).