

УДК 547:541.124+547.1'118

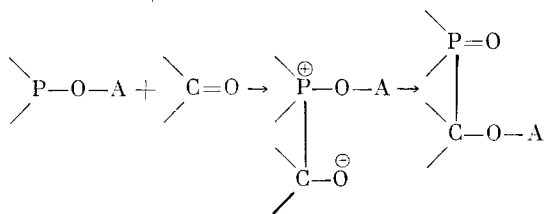
ХИМИЯ

Л. В. НЕСТЕРОВ, И. Е. КРЕПЫШЕВА

**О РОЛИ ЖЕСТКИХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ В РЕАКЦИЯХ
КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРОИЗВОДНЫМИ
ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА**

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 23 XII 1974)

В настоящее время признано, что первой ступенью реакции карбонильных соединений с производными трехвалентного фосфора следует считать атаку нуклеофильного атома фосфора на карбонильный углеродный атом (или на находящийся с ним в сопряжении другой углеродный атом) и образование промежуточного цвиттер-иона (1). Последующие стадии реакции определяются особенностями строения обоих реагентов. Эфиры кислот трехвалентного фосфора с α -галогенкарбонильными соединениями вступают в реакцию Перкова, с простейшими альдегидами — в реакцию Абрамова, производные трехвалентного фосфора $P-O-A$, имеющие характер ангидридов ($A=-P(OR)_2$ (2), $-C(O)R$ (3), $-SiR_3$ (4, 5), $-SO_2R$ (6) или солей ($A=$ металл (7)), вступают в реакцию с карбонильными соединениями по общей схеме



которая может описать также и реакцию Абрамова (8), если принять $A=Alk$. Однако если все ангидридофосфиты и соли вступают в реакции легко и с хорошими выходами, то реакция Абрамова проходит в жестких температурных условиях, с малыми выходами и часто сопровождается побочными реакциями теломеризационного характера.

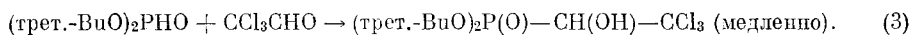
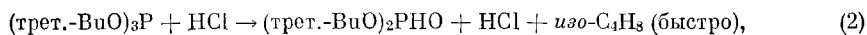
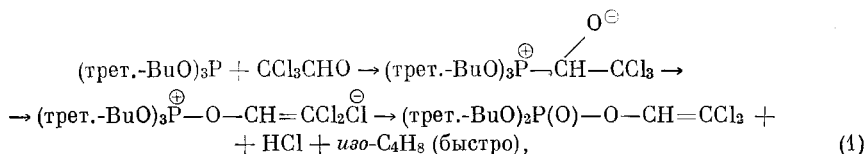
Это различие легко истолковать с позиций представлений о жестких и мягких кислотах и основаниях (9). У промежуточно образующегося цвиттер-иона анионидный полюс — алколятный кислород — является жестким нуклеофильным центром. Дальнейшая реакция зависит от свойств электрофильного центра А. Если он жесткий ($A=-P(OR)_2$, $-C(O)R$, $-SiR_3$, $-SO_2R$, металлы), то реакция проходит легко, если же мягкий ($A=Alk$), то реакция или не идет, или проходит при высоких температурах. Отчасти с целью проверить это предположение мы в свое время изучили реакцию карбонильных соединений с силилфосфитами (5) и получили подтверждающие результаты.

Возможная атака алколятного кислорода на положительно заряженный фосфор того же самого цвиттер-иона (тоже жесткий электрофильный центр) обратима, если нет условий, способствующих разрыву вновь образовавшейся связи $P-C$, или же вообще не происходит, если есть способные конкурировать с фосфором другие жесткие электрофильные центры.

Мы предположили, что если жесткого электрофильного центра (кроме фосфора) в образующемся цвиттер-ионе нет, то последний (если он дейст-

т. е., по нашей интерпретации, жесткий нуклеофильный анионоидный полюс цвиттер-иона атакует жесткий электрофил — β -протон α -цианизопропильной группы и образует соответствующий α -оксиалкилфосфонат. Такой же механизм ожидался нами и для реакции тритретичнобутилфосфита, но реакция прошла иначе. Смешение эквимолекулярных количеств реагентов в пентане при охлаждении вызвало немедленное бурное выделение теоретического количества изобутилена, и при недельном стоянии смеси из нее постепенно осаждались кристаллы. Последние оказались плохо растворимыми в пентане дитретичнобутил- α -окси- β,β,β -трихлорэтилфосфонатом, из раствора же был выделен дитретичнобутил- β,β -дихлорвинилфосфат.

Наблюдение за изменением сигналов я.м.р. ^{31}P в спектре реагирующей смеси позволило выяснить механизм процесса. У раствора чистого фосфита в пентане $\tau_{\text{3P}} = -138$ м.д. Других сигналов в спектре нет, что свидетельствует о чистоте исходного фосфита. Сразу после добавления хлораля и прекращения выделения изобутилена этот сигнал полностью исчезает, и в спектре появляются сигналы $\tau_{\text{3P}} = +16$ м.д. (дитретичнобутилдихлорвинилфосфат) и $\tau_{\text{3P}} = +3$ м.д., $J_{\text{P-H}} = 670$ гц (дитретичнобутилфосфористая кислота). В дальнейшем у раствора сигнал $+16$ м.д. остается без изменения, а интенсивность сигнала $+3$ м.д. уменьшается по мере выделения кристаллов оксифосфоната, и через неделю сигнал исчезает совсем. На этом основании мы предлагаем такую схему процесса



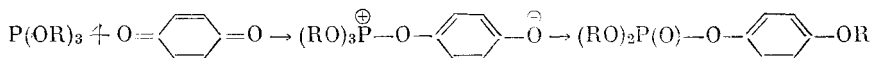
Первая реакция — вариант реакции Перкова. Алкоголятный кислород быстро атакует жесткий электрофильный четырехкоординированный фосфор (а не протон, как ожидалось), хлорид-анион же (жесткий нуклеофил) атакует не α -углеродный атом углеводородного радикала, как обычно, а более жесткий протон. Быстрая вторая реакция идет в соответствии с арбузовской схемой, но с той же оговоркой относительно атаки хлорид-аниона, что и первая. Третья медленная реакция — обычное присоединение хлораля к диалкилфосфористым кислотам. Реакции (2) и (3) были проведены нами «в чистом виде», при комнатной температуре вторая проходит менее чем за 1 мин., третья же идет неделю.

Если в реакционную смесь фосфита с хлоралем ввести триэтиламин для связывания хлористого водорода, то реакции (2) и (3) вообще не проходят, и фосфит превращается исключительно в винилфосфат.

Наблюдение за изменением спектров я.м.р. ^{31}P во время реакции трис-(α -цианизопропил)-фосфита с хлоралем подтвердило приписанную ей ранее схему (4). Сигнал я.м.р. фосфита ($\tau_{\text{3P}} = -141$ м.д.) в процессе реакции медленно исчезает по мере выпадения плохо растворимого кристаллического продукта реакции. Сигналы диалкилфосфористой кислоты не появляются, хотя проверка показала, что хлористый водород превращает триалкилфосфит в соответствующую диалкилфосфористую кислоту. Таким образом, в этой реакции хлористый водород не выделяется, т. е. она проходит не по механизму Перкова.

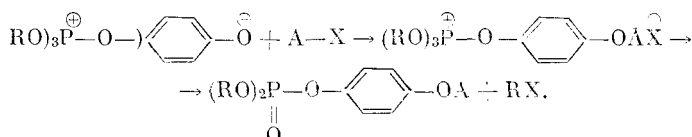
Очевидно, в этих реакциях β -протон третичного радикала может успешно конкурировать с атомом фосфора за кислород цвиттер-иона лишь в том случае, когда его (β -протона) активность дополнительно повышена сопряжением с электроотрицательной ненасыщенной группой. Малая ак-

тивность третичнобутилхлорида как жесткого электрофила обнаружена нами и на примере взаимодействия триалкилфосфитов со своеобразным карбонильным соединением — *n*-бензохиноном — в присутствии жестких электрофильных реагентов. Известно, что триалкилфосфиты с *n*-хиноном реагируют по схеме (¹⁵)



с промежуточным образованием квазифосфониевого цвиттер-иона. Этот случай интересен тем, что анионодный полюс цвиттер-иона — фенолят-ный кислород — менее жесткий, чем алкоколятный кислород у цвиттер-иона, образуемого альдегидами и кетонами. Поэтому здесь оказывается возможной сравнительно легкая атака кислорода на алкил R (мягкий центр).

Мы провели эту реакцию в присутствии эквимолекулярных количеств уксусного ангидрида или триметилхлорсилана, и оказалось, что анионод-ный полюс цвиттер-иона быстрее реагирует с жестким электрофилом A—X, чем с радикалом R



Выходы 45–50 %. R = CH₃; A—X = CH₃C(O)—OC(O)CH₃, (CH₃)₃Si—Cl.

Третичнобутилхлорид, добавленный в смесь, не успевает вступить в реак-цию, и она проходит без его участия.

Таким образом, нами с позиций концепции жестких и мягких кислот и оснований высказано и экспериментально подтверждено предположение, что реакциям карбонильных соединений с производными трехвалентного фосфора, идущим без разрыва связи P—C, способствует наличие жестких электрофильных центров (кроме атома фосфора), либо уже имеющих в реагирующих веществах, либо специально вводимых в реакционные сме-си в добавляемых третьих компонентах.

Синтезы всех описанных здесь веществ осуществлены с небольшими количествами исходных (3–8 г), все продукты выделены в чистом виде, их состав и строение подтверждены элементным анализом, спектрами я.м.р. ¹H и ³¹P и в некоторых случаях и.к. спектрами. Выходы указаны для аналитически чистых продуктов.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
23 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Арбузов, *Zs. Chem.*, В. 14, № 2, 41 (1974).
- ² А. Е. Арбузов, П. П. Алимов, *Изв. АН СССР, ОХН*, № 5, 530 (1951).
- ³ П. И. Алимов, И. В. Чепланова, *Изв. АН СССР, ОХН*, № 8, 939 (1956).
- ⁴ З. С. Новикова, П. Ф. Луценко, *ЖОХ*, 40, № 9, 2129 (1970).
- ⁵ Л. В. Нестеров, Н. Е. Крепышева и др., *ЖОХ*, 41, № 11, 2449 (1971).
- ⁶ М. Г. Губайдуллин, Л. М. Ковалева, *ЖОХ*, т. 43, № 12, 2660 (1973).
- ⁷ В. С. Абрамов, *ДАН*, т. 73, № 3, 487 (1950).
- ⁸ В. С. Абрамов, *ДАН*, т. 95, № 5, 991 (1954).
- ⁹ J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. chim. France*, № 9, 3871 (1968).
- ¹⁰ P. A. Chopard, V. M. Clark et al., *Tetrahedron*, v. 21, № 8, 1961 (1965).
- ¹¹ G. H. Birum, G. A. Richardson, *U. S. Pat.* № 3 113 139, 1959; *Chem. Abstr.*, 60, № 5, 5551d (1964).
- ¹² G. H. Birum, *U. S. Pat.* 3 014 944, 1960; *Chem. Abstr.*, v. 56, № 10, 11622f (1962).
- ¹³ Л. В. Нестеров, Н. Е. Крепышева, *Авт. свид. СССР* № 405902 (1971), *Бюлл.* № 45 (1973).
- ¹⁴ В. А. Арбузов, Е. П. Дуанова и др., *ДАН*, т. 160, № 1, 99 (1965).
- ¹⁵ F. Ramirez, E. H. Chen, S. Dershowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 81, № 16, 4338 (1959).