

1. Бензофурановые аналоги флавона / Л. Г. Гришко, В. В. Грабовская, Л. А. Марчук, В. П. Хилья.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1978, № 5, с. 428—433.
2. Тиазольные аналоги халкона и флавона / Л. Г. Гришко, А. В. Туров, М. Г. Спасенов, В. П. Хилья.— Химия гетероцикл. соединений, 1981, № 9, с. 1202—1208.
3. Royer R., Rene L. Recherches sur le benzofuranne. XXXIX. Determination der sites de nitration sur durers benzofurannes alcoylés.— Bull. Soc. Chim. France, 1970, N 3, p. 1029—1036.
4. Брень В. А., Брень Ж. В., Минкин В. И. Синтез и строение анилов 3-оксибензофуран-2-альдегида.— Химия гетероцикл. соединений, 1973, № 2, с. 154—157.
5. Synthetic furocoumarins. IX. A new synthetic route to psoralen / L. R. Worden, K. D. Kaufman, J. A. Weis, T. K. Schaaf.— J. Org. Chem., 1969, 34, N 8, p. 2311—2313.
6. Пат. 1537260 (Франция). Benz ofurans and 2-formylbenzofurans / S. M. Descamp, F. Henaux.— С. А., 1969, 71, 61198.
7. Litkei Gy., Bognar R., Dinya Z. Flavonoids. XX. Reactions of substituted 2'-benzylloxuchalcone epoxides.— Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1972, 71. N 4, p. 403—421.
8. Algar J., Flynn J. P. Eine neue Synthese von Flavonolen.— Proc. Roy. Irish. Acad., 1934, 42B, p. 1—8.
9. Яковенко В. И., Оганесян Э. Т., Дорофеенко Г. Н. Одностадийный синтез 4-этокси-6-бром-7-оксифлавилиевых солей и соответствующих флавонлов.— Химия гетероцикл. соединений, 1981, № 2, с. 170—173.
10. Mabry T. J., Markham K. R., Thomas T. B. The systematic identification of flavonoids.— Berlin etc: Springer—Verlag, 1970.— 335 p.
11. Briggs J., Hart F. A., Moss G. P. The application of lanthanide—induced shifts to the complete analysis of the borneol nuclear magnetic resonance spectrum.— Chem. Commun., 1970, N 22, p. 1506—1507.
12. Корнилов М. Ю., Туров А. В., Замковой В. И. Методы расчета геометрии аддуктов лантаноидных сдвигающих реагентов с органическими донорными молекулами.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 7, с. 769—773.
13. Корнилов М. Ю., Туров А. В., Стеценко А. В. Конформационный анализ в ряду производных бензимидазола методом ПМР.— Укр. хим. журн., 1978, 43, № 10, с. 1059—1064.
14. Willcott M. R., Lenkinski R. E., Pavis R. E. Interpretation of the pseudocontact model for nuclear magnetic resonance shift reagents. 1. The agreement factor R.— J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, N 5, p. 1742—1744.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 1 июля 1981 г.;
вторично — 19 июля 1982 г.

УДК 661.719

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ О,О-ДИАЛКИЛСЕЛЕНОФOSФОРНЫХ КИСЛОТ

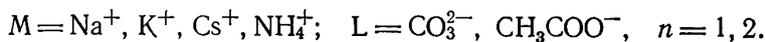
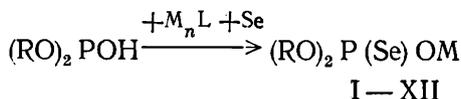
Я. И. Мельник

Среди органических производных кислот фосфора наименее изучены производные селенофосфорной кислоты. Причиной, вероятно, является труднодоступность исходных веществ. Большинство производных селенофосфорной кислоты получены присоединением селена к соответствующим производным трехвалентного фосфора. Этот метод является удобным в препаративном отношении, однако он позволяет получать соединения лишь селенового строения.

Важное место в синтезе производных селенофосфорной кислоты в качестве исходных продуктов могли бы занять соли О,О-диалкилселенофосфорных кислот, однако эти соединения мало изучены [1, 2], а существующие методы их получения не лишены недостатков, заключающихся в основном в использовании металлического калия или натрия. Впервые натриевая соль О,О-диэтилселенофосфорной кислоты получена взаимодействием этилмеркаптида натрия с О,О,О-триэтилселенофосфатом [1]. Позже был разработан более простой метод, заключающийся во взаимодействии селена с калиевыми и натриевыми солями диалкилфосфористых кислот [2]. Этим методом в основном пользуются в настоящее время [3].

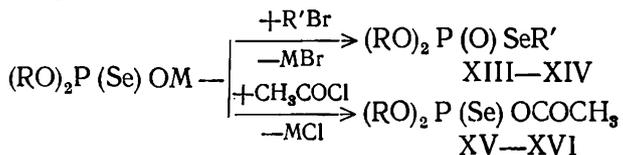
В поисках более простого способа получения этих соединений, исключаящего применение свободных щелочных металлов, и в развитие

предшествующих работ [4] нами исследовано взаимодействие диалкилфосфористых кислот и селена с карбонатами и ацетатами щелочных металлов и аммония:



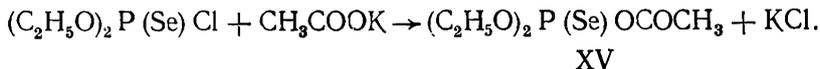
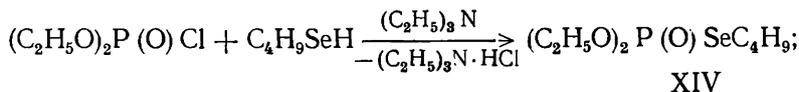
Продуктами этого взаимодействия являются соответствующие соли О,О-диалкилселенофосфорных кислот (I—XII). Полученные соли I—XII представляют собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, спиртах, кетонах, стойкие при хранении в сухой атмосфере в отсутствие света, легко очищаются переосаждением из ацетоновых растворов диэтиловым эфиром, гексаном, петролейным эфиром. Температура плавления солей, полученных с использованием как карбонатов, так и ацетатов щелочных металлов, полностью совпали с температурами плавления образцов, синтезированных по [2], и в простой, и в смешанной пробах. Чистота солей I—XII доказана методом ТСХ в системе ацетон — метанол — вода (10 : 10 : 2), состав — элементным анализом, а их строение — химическими превращениями.

Нами показано, что соли I—XII легко вступают во взаимодействие с электрофильными реагентами (бромистым этилом и бутилом, хлорангидридом уксусной кислоты) и могут служить исходными веществами в синтезе производных селенофосфорной кислоты селенольного и селенонного строения.



Синтезированные соединения XIII—XVI представляют собой легко перегоняющиеся в вакууме жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях. Их индивидуальность доказана методом ТСХ в системе гексан — ацетон (4 : 1), состав — элементным анализом, а строение — ИК-спектроскопией. В ИК-спектрах эфиров XIII—XIV наблюдается поглощение в области 540, 1020 и 1260 cm^{-1} , относящееся к колебаниям P—Se—C-, P—O—C- и P=O-групп, а соединений XV—XVI — в области 560, 1020 и 1780 cm^{-1} , отвечающее колебаниям P=Se-, P—O—C- и C=O-групп соответственно [5].

Более строгое доказательство строения продуктов алкилирования XIII—XIV и ацилирования XV—XVI сделано путем встречного синтеза соединений XIV и XV. С этой целью эфир XIV получен взаимодействием О,О-диэтилхлорфосфата с бутилселенолом в присутствии триэтиламина, а соединение XV — взаимодействием О,О-диэтилхлорселенофосфата с ацетатом калия.



Константы и ИК-спектры соединений XIV и XV, полученных обоими методами, оказались идентичными. Эти данные являются прямым доказательством строения соединений XIV и XV, а также убедительным доказательством строения солей I—XII.

Константы О,О,Se-триэтилселенофосфата (XIII) совпали с константами продукта, полученного взаимодействием триэтилфосфита с

этилселеноцианатом [6], константы О,О-диэтил-Se-бутилселенофосфата (XIV) — с константами продукта, синтезированного взаимодействием диэтилфосфористой кислоты с бутилселеноцианатом [7], а константы О,О-диэтил-О-ацетилселенофосфата (XV) — с константами продукта присоединения О,О-диэтилселенофосфорной кислоты к кетену [8]. Эти данные являются убедительным подтверждением строения XIII—XVI.

Таким образом, совокупность полученных данных свидетельствует о том, что соли I—XII могут служить ключевыми исходными продуктами в синтезе органических производных селенофосфорной кислоты как селенольного, так и селенонного строения. В зависимости от природы реагента реакции с солями I—XII проходят по обоим концам амбидентной селенофосфорильной триады, соли I—XII в изученных реакциях ведут себя аналогично своим тиоаналогам.

ИК-спектры записаны на приборе UR-20, толщина слоя 0,02 мм. ТСХ проводили на незакрепленном слое окиси алюминия.

О,О-Диэтилселенофосфат калия (II). 13,8 г (0,1 г·моль) карбоната калия, 7,8 г (0,1 г·моль) аморфного селена и 13,8 г (0,1 г·моль) диэтилфосфористой кислоты в 25 мл абсолютного этанола нагревали при слабом кипении и перемешивании 5 ч. После охлаждения реакционную смесь фильтровали и растворитель упаривали досуха. Остаток растворяли в ацетоне, фильтровали и, отогнав большую часть ацетона, обрабатывали эфиром. Получено 22,2 г (87 %).

Аналогично проходят реакции с карбонатами натрия, цезия, аммония и ацетатами калия и натрия, приводящие к образованию соединений I—XII. Константы солей I—XII и данные анализов приведены в таблице.

О,О,Se-Триэтилселенофосфат (XIII). К раствору 5,1 г (0,02 г·моль) О,О-диэтилселенофосфата калия (II) в 20 мл ацетона прибавляли 4,3 г (0,04 г·моль) бромистого этила. Смесь при комнатной температуре и перемешивании оставляли в течение 6 ч, затем фильтровали. После удаления растворителя и избытка бромистого этила остаток фракционировали в вакууме. Получено 4,1 г (84 %); т. кип. $50^{\circ}/5 \cdot 10^{-2}$ мм; $d_4^{20} = 1,3348$; $n_D^{20} = 1,4782$.

Соли О, О-диалкилселенофосфорных кислот (RO)₂P(Se)OM

Номер соединения	R	M	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					P	Se		P	Se
I	CH ₃	K	57	131	13,38 13,44	34,29 34,38	C ₂ H ₆ O ₃ PSeK	13,63	34,76
II	C ₂ H ₅	K	87	171	12,04 12,22	30,65 30,78	C ₄ H ₁₀ O ₃ PSeK	12,14	30,94
III	n-C ₃ H ₇	K	57	178	10,76 10,82	27,42 27,54	C ₆ H ₁₄ O ₃ PSeK	10,93	27,88
IV	изо-C ₃ H ₇	K	66	191	10,86 10,65	27,64 27,38	C ₆ H ₁₄ O ₃ PSeK	10,93	27,88
V	n-C ₄ H ₉	K	54	183	9,74 9,86	25,05 24,92	C ₈ H ₁₈ O ₃ PSeK	9,95	25,36
VI	изо-C ₄ H ₉	K	71	173	9,79 9,88	24,88 25,10	C ₈ H ₁₈ O ₃ PSeK	9,95	25,36
VII	n-C ₅ H ₁₁	K	70	155	8,90 8,82	22,94 22,80	C ₁₀ H ₂₂ O ₃ PSeK	9,12	23,27
VIII	C ₂ H ₅	Na	76	183*	12,75 12,81	32,74 32,82	C ₄ H ₁₀ O ₃ PSeNa	12,95	33,03
IX	C ₂ H ₅	Cs	86	72	8,62 8,70	22,35 22,48	C ₄ H ₁₀ O ₃ PSeCs	8,87	22,62
X	n-C ₃ H ₇	Cs	95	106	8,01 8,12	20,74 20,62	C ₆ H ₁₄ O ₃ PSeCs	8,21	20,94
XI	изо-C ₃ H ₇	Cs	88	133	8,16 7,94	20,80 20,67	C ₆ H ₁₄ O ₃ PSeCs	8,21	20,94
XII	n-C ₃ H ₇	NH ₄	93	125	11,64 11,68	29,74 29,88	C ₆ H ₁₄ O ₃ PSeN	11,81	30,11

* По [1] т. пл. 146°; по [3] — 182—183°.

Найдено, %: P 12,42; 12,54; Se 32,05; 31,95. $C_6H_{15}O_2PSe$ Вычислено, %: P 12,63; Se 32,21.

По [1] т. кип. $140^\circ/20$ мм; $d_4^{20}=1,3593$; по [6] т. кип. $134^\circ/18$ мм; $d_4^{25}=1,3354$; $n_D^{20}=1,4762$.

С аналогичными константами получен эфир XIII алкилированием натриевой VIII и цезиевой IX солей бромистым этилом, выход составляет 71 и 86 % соответственно.

О,О-Диэтил-Се-бутилселенофосфат (XIV). В аналогичных условиях из 5,1 г (0,02 г·моль) соли II и 5,4 г (0,04 г·моль) бромистого бутила получено 4,4 г (82 %) продукта; т. кип. $68^\circ/5 \cdot 10^{-2}$ мм; $d_4^{20}=1,2574$; $n_D^{20}=1,4775$.

Найдено, %: P 11,04; 11,18; Se 28,68; 28,76. $C_8H_{19}O_3PSe$. Вычислено, %: P 11,33; Se 28,90.

По [7] т. кип. $106^\circ/3$ мм; $d_4^{25}=1,2572$; $n_D^{25}=1,4763$.

Встречный синтез О,О-диэтил-Се-бутилселенофосфата (XIV). К 3,4 г (0,02 г·моль) О,О-диэтилхлорфосфата и 2,7 г (0,02 г·моль) бутилселенола в 20 мл бензола прибавляли по каплям при перемешивании раствор 2,0 г (0,02 г·моль) триэтиламина в 5 мл бензола. Смесь нагревали при слабом кипении 4 ч, затем фильтровали. Фильтрат промывали водой, высушивали над сульфатом магния и после удаления растворителя остаток фракционировали. Получено 1,4 г (26 %), т. кип. $68^\circ/5 \cdot 10^{-2}$ мм; $d_4^{20}=1,2576$; $n_D^{20}=1,4768$.

Найдено, %: P 11,24; 11,08; Se 28,80; 28,68. $C_8H_{19}O_3PSe$. Вычислено, %: P 11,33; Se 28,90.

О,О-Диэтил-О-ацетилселенофосфат (XV). К 5,1 г (0,02 г·моль) О,О-диэтилселенофосфата калия (II), суспензированного в 15 мл диэтилового эфира, по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли 1,5 г (0,02 г·моль) хлорангидрида уксусной кислоты. После прибавления всего количества смесь нагревали при слабом кипении 2 ч, затем фильтровали и, удалив растворитель, остаток фракционировали. Получено 3,5 г (68 %), т. кип. $62^\circ/5 \cdot 10^{-2}$ мм; $d_4^{20}=1,3991$; $n_D^{20}=1,4782$.

Найдено, %: P 11,76; 11,84; Se 30,18; 30,26. $C_6H_{13}O_4PSe$. Вычислено, %: P 11,95; Se 30,47.

По [8] т. кип. $60-62^\circ/0,4$ мм; $n_D^{20}=1,4772$.

О,О-Диизопропил-О-ацетилселенофосфат (XVI). Аналогично из 5,6 г (0,02 г·моль) О,О-диизопропилселенофосфата калия (IV) и 1,5 г (0,02 г·моль) хлорангидрида уксусной кислоты получено 4,1 г (72 %). Т. кип. $68^\circ/5 \cdot 10^{-2}$ мм; $d_4^{20}=1,2909$; $n_D^{20}=1,4730$.

Найдено, %: P 10,58; 10,64; Se 27,18; 27,26. $C_8H_{17}O_4PSe$. Вычислено, %: P 10,78; Se 27,49.

С идентичными константами получен продукт XVI, с выходом 66 %, ацилированием цезиевой соли XI хлорангидридом уксусной кислоты.

Встречный синтез О,О-диэтил-О-ацетилселенофосфата (XV). Смесь 1,9 г (0,02 г·моль) растертого в порошок ацетата калия и 4,7 г (0,02 г·моль) О,О-диэтилхлорселенофосфата в 15 мл диэтилового эфира нагревали в течение 5 ч при слабом кипении. После фильтрования и удаления растворителя остаток фракционировали. Получали 1,0 г (20 %), т. кип. $63^\circ/5 \cdot 10^{-2}$ мм; $d_4^{20}=1,3986$; $n_D^{20}=1,4788$.

Найдено, %: P 11,82; P 11,70; Se 30,11; 30,22; $C_6H_{13}O_4PSe$. Вычислено, %: P 11,95; Se 30,47.

1. Пищимука П. С. О превращениях тио- и селенофосфорных эфиров.—Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1912, 44, с. 1406—1554.
2. Foss O. Di-O-alkylmonothiophosphates and di-O-alkylmonoselenophosphates and the corresponding pseudohalogenes.—Acta chem. scand., 1947, 1, N 1, p. 8—31.
3. Торопова В. Ф., Сайкина М. К., Алешов Р. Ш. Комплексные соединения ртути с диэтилселенофосфатами.—Журн. неорганической химии, 1966, 11, № 5, с. 1130—1133.
4. Мельник Я. И., Колодий Я. Я. Синтез и свойства некоторых дихлорангидридов О-алкилселенофосфорных кислот.—Укр. хим. журн., 1981, 47, № 12, с. 1299—1302.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.—М.: Изд-во иностр. лит., 1963.—453 с.
6. Michalski J., Wiczorkowski J. Fosforoorganiczne pochodne siarki i selen. VIII. Działanie ornicznych tio- i selenocyjanionów na pełne estry kwasów trojwartościowego forofory. Synteza tiofosforanów O,O,S-trojalkilowych, selenofosforanów O,O,Se-trojalkilowych oraz ich analogów.—Roczn. chem., 1959, 33, N 1, s. 105—118.
7. Катаев Е. Г., Манафов Т. Г. Фенилселенохлорид в перегруппировке Арбузова.—Журн. общ. химии, 1966, 36, № 2, с. 254—257.
8. Mikolajczyk M., Otmelanczuk J., Michalski J. O-Acylation of organic phosphorus monothio- and monoselenoacids with ketene.—Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim., 1969, 17, № 3, p. 155—156.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступила
25 февраля 1982 г.