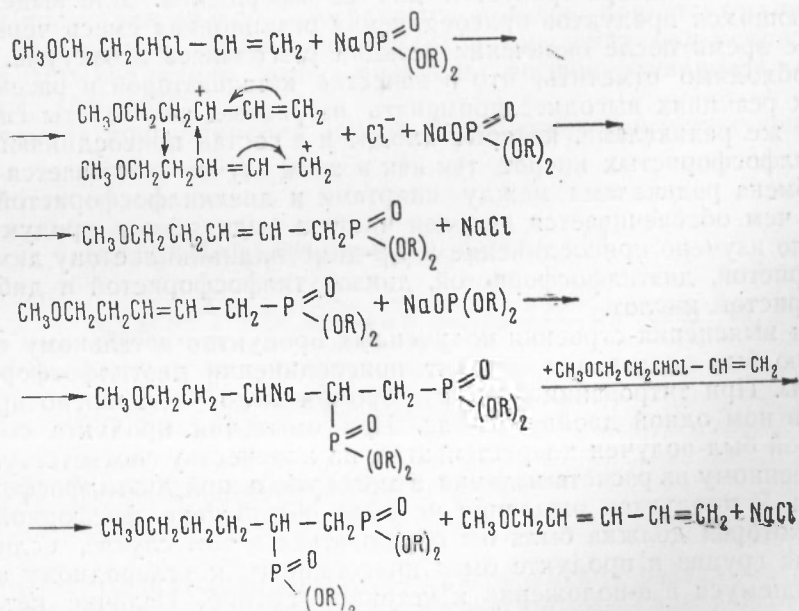


ХИМИЯ

А. Н. ПУДОВИК и член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ

**ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ
К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ КЕТОНАМ, НИТРИЛАМ И ЭФИРАМ КИСЛОТ**

В одной из предыдущих работ ⁽¹⁾ нами было изучено действие солей диалкилфосфористых кислот на изомерные метоксихлорпентены, являющиеся изомерами аллильного типа. Было установлено, что первичный хлорид-1-метокси-5-хлорпентен-3 реагирует с солями диалкилфосфористых кислот по нормальной схеме, без перегруппировки, с образованием соответствующих 1-метокси-5-диалкилфосфен-3-пентенов. Вторичный хлорид-1-метокси-3-хлорпентен-4 в присутствии в реакционной среде свободных диалкилфосфористых кислот реагирует с солями диалкилфосфористых кислот аномально, с полной аллильной перегруппировкой, с образованием продуктов, по строению идентичных получающимся из первичного хлорида: в отсутствие свободных диалкилфосфористых кислот происходит дальнейшее присоединение диалкилфосфористого натрия по двойной связи 1-метокси-5-диалкилфосфон-3-пентенов с образованием алкокси (диалкилфосфон) пентанов.



Так как указанный случай присоединения натриевых солей диалкилфосфористых кислот к непредельным соединениям является до настоящего времени единственно известным в литературе и представляет значительный теоретический интерес (так как открывает новый

путь для синтеза эфиров фосфиновой кислоты, содержащей различные функциональные группы), мы решили изучить этот новый тип реакций более широко, на примере непредельных соединений, относящихся к различным группам органических соединений и, в первую очередь, к непредельным кетонам, нитрилам и эфирам кислот.

Указанные непредельные соединения являются типичными электрофильными реагентами с весьма активными к присоединению двойными связями. Содержащиеся в них группы CO, CN, COOR вследствие сильного электропритягивающего действия создают мощный положительный заряд на β -углеродном атоме этиленовой связи, обеспечивая тем самым благоприятные условия для присоединения к ней нуклеофильных реагентов. Способность к присоединению нуклеофильных реагентов самими функциональными группами в непредельных кетонах, нитрилах и эфирах кислот по сравнению с аналогичными соединениями насыщенного характера, наоборот, сильно понижена.

В результате работы, проводившейся в течение последних двух лет, нами показано, что диалкилфосфористые кислоты в присутствии алкоголятов щелочных металлов чрезвычайно легко присоединяются по двойным связям непредельных кетонов, нитрилов, эфиров кислот и некоторых других непредельных соединений.

В настоящем сообщении описываются результаты присоединения различных диалкилфосфористых кислот к $\beta_1\beta$ -диметилдивинилкетону, нитрилу акриловой кислоты и метиловому эфиру метакриловой кислоты.

Реакции проводились таким образом, что к смеси эквимолекулярных количеств непредельного соединения и диалкилфосфористой кислоты прикапывался насыщенный спиртовый раствор алкоголята натрия.

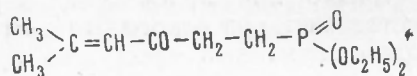
Реакции обычно протекают очень бурно с сильным разогреванием реакционной смеси, а часто и с вскипанием. Чем больше молекулярный вес присоединяющейся диалкилфосфористой кислоты, тем меньший тепловой эффект наблюдается в процессе реакции и тем большее количество катализатора требуется для ее завершения. Для выделения образующихся продуктов присоединения реакционная смесь через некоторое время после окончания реакции разгонялась в вакууме.

Необходимо отметить, что в качестве катализаторов в рассматриваемых реакциях выгоднее применять натриевые алкоголяты спиртов с теми же радикалами, которые входят и в состав присоединяющихся диалкилфосфористых кислот, так как в этом случае исключается реакция обмена радикалами между спиртами и диалкилфосфористой кислотой, чем обеспечивается высокая чистота выделяемого продукта.

Было изучено присоединение к $\beta_1\beta$ -диметилдивинилкетону диметилфосфористой, диэтилфосфористой, диизобутилфосфористой и дибутилфосфористой кислот.

Для выяснения строения полученных продуктов детальному исследованию был подвергнут продукт присоединения диэтилфосфористой кислоты. При титровании продукта бромом было установлено присутствие в нем одной двойной связи. При омылении продукта соляной кислотой был получен хлористый этил, по количеству соответствующий вычисленному из расчета наличия в молекуле одной диэтилфосфоновой группы. В продуктах омыления не было обнаружено фосфорной кислоты, которая должна была бы образоваться в том случае, если фосфоновая группа в продукте была присоединена к углеродному атому, находящемуся в α -положении к кетонной группе. Наличие кетонной группы в продукте было доказано цветными реакциями с нитропруссидом натрия, β -нафтолом и получением фенилгидразона.

На основании полученных данных продукту присоединения диэтилфосфористой кислоты к $\beta_1\beta$ -диметилдивинилкетону была дана следующая формула:



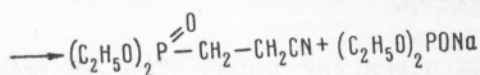
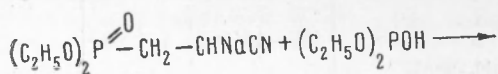
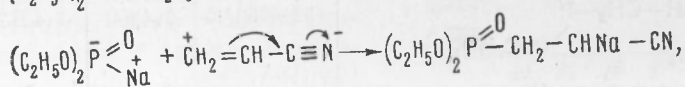
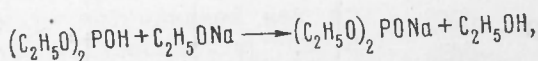
Константы и выхода всех полученных продуктов присоединения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Формула	Т. кип. °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{OCH}_3)_2 \end{array}$	169—171/13	1,4711	1,1130	59
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	149/3	1,4660	1,0658	52
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{OC}_4\text{H}_9\text{-изо})_2 \end{array}$	188—189/10	1,4511	1,0013	48,5
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{OC}_4\text{H}_9\text{-н})_2 \end{array}$	198—200/10	1,4623	0,0111	57

Присоединение диалкилфосфористых кислот к нитрилу акриловой кислоты протекает гораздо энергичнее, чем к $\beta_1\beta$ -диметилдивинилкетону. При прибавлении нескольких капель раствора алкоголята к реакционной смеси последняя сильно разогревается и далее, при отсутствии внешнего охлаждения, бурно вскипает. При омылении полученного продукта присоединения была получена фосфонпропионовая кислота с т. пл. 164—165°.

Реакция присоединения может быть изображена следующей схемой:



Константы и выхода продуктов присоединения различных диалкилфосфористых кислот к нитрилу акриловой кислоты приведены в табл. 2.

Как было выяснено нами далее, диалкилфосфористые кислоты в присутствии алкоголятов щелочных металлов способны присоединяться также к эфирам непредельных кислот. В случае метилового эфира метакриловой кислоты присоединение происходит значительно труднее, чем в случае нитрила акриловой кислоты и $\beta_1\beta$ -диметилдивинилкетона;

реакции начинаются только при прибавлении к реакционной смеси значительного количества раствора алкоголята натрия.

Константы и выхода полученных продуктов приведены в табл. 3.

Таблица 2

Формула	Т. кип. °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
$\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{(OCH}_3)_2 \end{array}$	158/11	1,4432	1,1964	86,3
$\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{(OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	159—160/10	1,4388	1,1089	83,0
$\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{(OC}_3\text{H}_7\text{-изо)}_2 \end{array}$	160/13	1,4345	1,0500	46,4
$\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{(OC}_4\text{H}_9\text{-изо)}_2 \end{array}$	171/11	1,4386	1,0359	71,0
$\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{(OC}_4\text{H}_9\text{-н)}_2 \end{array}$	177—178/11	1,4395	1,0455	71,5

Таблица 3

Формула	Т. кип. °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
$\text{CH}_3\text{OOC}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{(OCH}_3)_2 \end{array}$	137—138/10	1,4377	1,1761	77,7
$\text{CH}_3\text{OOC}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{(OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	152—153/15	1,4350	1,1212	74,5
$\text{CH}_3\text{OOC}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{(OC}_3\text{H}_7\text{-изо)}_2 \end{array}$	153—154/16	1,4298	1,0612	61,0

Механизм реакции присоединения может быть представлен уравнениями, аналогичными приведенным выше для случая присоединения к нитрилу акриловой кислоты.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
27 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Пудовик и Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, 522 (1942).