

А. Н. ПУДОВИК

## ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

### НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА $\beta$ -КЕТОФОСФИНОВЫХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ $\alpha$ -ОКСИФОСФИНОВЫХ ЭФИРОВ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 19 V 1950)

Классическим методом синтеза эфиров фосфиновых кислот является в настоящее время метод А. Е. Арбузова, предложенный им еще в 1905 г. и заключающийся в действии на галоидсодержащие органические соединения полных эфиров фосфористой кислоты (<sup>1</sup>).

Значительное препаративное значение для получения эфиров фосфиновой кислоты имеет также метод синтеза их из различных галоидопроизводных и солей диалкилфосфористых кислот, предложенный Михаэлисом и Беккером (<sup>2</sup>) и успешно применявшийся впоследствии Ниленом (<sup>3</sup>), А. Е. Арбузовым и Б. А. Арбузовым (<sup>4</sup>) и др.

В 1947 г. при изучении действия солей диалкилфосфористых кислот на изомерные галоидаллильные соединения мной было найдено (<sup>5</sup>), что диалкилфосфористые кислоты в присутствии щелочного катализатора способны присоединяться по двойной связи непредельных фосфиновых эфиров. Это наблюдение впоследствии легло в основу разработки нового метода синтеза эфира фосфиновых кислот присоединением диалкилфосфористых кислот в присутствии алкоголятов щелочных металлов к различным  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельным электрофильным соединениям: непредельным нитрилам, кетонам, эфирам кислот, альдегидам и некоторым другим реагентам.

В предыдущей работе было описано присоединение диалкилфосфористых кислот к  $\beta$ ,  $\beta$ -диметилдивинилкетону, нитрилу акриловой кислоты и метилметакрилату (<sup>6</sup>).

Было показано, что  $\beta$ ,  $\beta$ -диметилдивинилкетон присоединяет диалкилфосфористые кислоты (первую молекулу) по незамещенной винильной группе; способность к присоединению замещенной винильной группы в нем сильно понижена. В продолжение указанной работы представилось весьма интересным изучить присоединение диалкилфосфористых кислот к простейшим  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельным кетонам с винильной группой, замещенной в различных положениях, в различной степени и различными радикалами.

В качестве объектов для настоящего исследования были взяты этилиденацетон, бензальацетон, фурфуральацетон. Продукты присоединения в большинстве случаев были получены с выходами 70—80 %. Оказалось, что этилиденацетон, фурфуральацетон и бензальацетон присоединяют диалкилфосфористые кислоты по двойной связи.



В развитие работ по присоединению диалкилфосфористых кислот к простейшим непредельным кетонам далее мной были изучены реакции присоединения диалкилфосфористых кислот к кетону с двумя заместителями в винильной группе — окиси мезитила и различными непре-

Т а б л и ц а 2

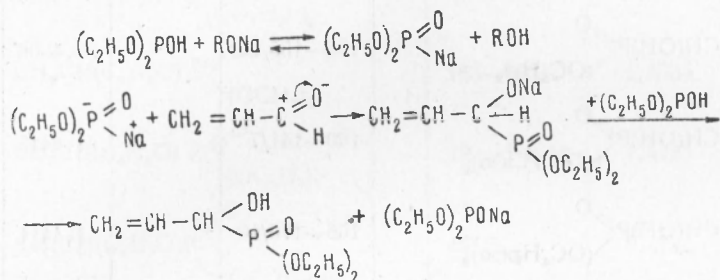
Формула	Т. кип. в °С/мм рт. ст.	Т. пл. в °С	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
$(CH_3)_2C = \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - C(OH)P(=O)(OCH_3)_2$	136/12	—	1,4457	1,1163
$(CH_3C)_2C = \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - C(OH)P(=O)(OC_2H_5)_2$	138/11	—	1,4400	1,0675
$(CH_3)_2C = \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - C(OH)P(=O)(OC_4H_9\text{изо})_2$	162—163/12	—	1,4409	1,0029
$(CH_3)_2C = \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - C(OH)P(=O)(OC_4H_9\text{н})_2$	171—172/13	—	1,4440	1,0084
$CH_2 = CH - CH(OH)P(=O)(OCH_3)_2$	149—151/10	—	1,4575	1,2188
$CH_2 = CH - CH(OH)P(=O)(OC_2H_5)_2$	154—155/10	—	1,4506	1,1225
$CH_2 = CH - CH(OH)P(=O)(OC_3H_7\text{изо})_2$	140—141/7	—	1,4415	1,0465
$CH_2 = CH - CH(OH)P(=O)(OC_4H_9\text{изо})_2$	166—170/10	—	1,4411	1,0130
$CH_2 = CH - CH(OH)P(=O)(OC_4H_9\text{н})_2$	168—170/10	—	1,4348	0,9968
$CH_3 - CH = CH - CH(OH)P(=O)(OCH_3)_2$	150—152/8	—	1,4630	1,1690
$CH_3 - CH = CH - CH(OH)P(=O)(OC_2H_5)_2$	163—164/9	—	1,4555	1,1005
$C_4H_9O - CH = CH - CH(OH)P(=O)(OC_2H_5)_2$	—	106—107		
$C_6H_5CH = CH - CH(OH)P(=O)(OCH_3)_2$	—	101—102		
$C_6H_5CH = CH - CH(OH)P(=O)(OC_2H_5)_2$	—	104—105		

дельным альдегидам. Реакции проводились по той же методике, что и с простейшими непредельными кетонами, в присутствии алкоголятов щелочных металлов.

В текущем году В. С. Абрамовым<sup>(7)</sup> было показано, что диалкилфосфористый натрий в обычных условиях и диалкилфосфористые кислоты в присутствии алкоголятов щелочных металлов присоединяются к карбонильной группе предельных альдегидов и кетонов; реакции проводились им по методике, разработанной мной для присоединения диалкилфосфористых кислот к различным непредельным электрофильным реагентам. Впервые присоединение диэтилфосфористого натрия к карбонильной группе  $\alpha$ -кетофосфиновых эфиров было доказано А. Е. Арбузовым и М. М. Азановской<sup>(8)</sup> на примере реакции между хлористым ацетилом и диэтилфосфористым натрием.

В результате изучения полученных мной продуктов присоединения диалкилфосфористых кислот к окиси мезитила и непредельным альдегидам было установлено, что они не дают никаких характерных реакций на альдегидную группу, но дают положительную реакцию на гидроксильную группу; последняя для некоторых полученных продуктов была затем и количественно определена по Церевитинову. На основании полученных данных был сделан вывод, что все полученные продукты присоединения диалкилфосфористых кислот к непредельным альдегидам и окиси мезитила (см. табл. 2) являются  $\alpha$ -оксифосфиновыми эфирами и что, следовательно, присоединение диалкилфосфористых кислот к непредельным альдегидам и окиси мезитила протекает по карбонильной группе, а не по двойной углеродной связи.

Образование  $\alpha$ -оксифосфиновых эфиров может быть представлено следующей схемой:



Работа по более глубокому и широкому изучению реакций присоединения диалкилфосфористых кислот к электрофильным реагентам продолжается.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность моему учителю чл.-корр. АН СССР Б. А. Арбузову за внимание и интерес к проводимой работе.

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

Поступило  
29 IV 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты, Н. Александрия, 1905
- О явлениях катализа в области некоторых соединений фосфора, Казань, 1014.
- <sup>2</sup> Michaelis u. Becker, Ber., **30**, 1003 (1897). <sup>3</sup> P. Nulen, Ber., **57**, 1027 (1924).
- <sup>4</sup> А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖРХО, **64**, 371 (1932); **61**, 1923 (1929).
- <sup>5</sup> А. Н. Пудовик, Тезисы докладов на сессии АН СССР, ОХН, Казань, октябрь, 1947;
- А. Н. Пудовик и Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 522 (1949).
- <sup>6</sup> А. Н. Пудовик и Б. А. Арбузов, ДАН, **73**, № 2 (1950). <sup>7</sup> В. С. Абрамов, ДАН, **73**, № 3 (1950). <sup>8</sup> А. Е. Арбузов и М. М. Азановская, ДАН, **58**, № 9, (1947).