

ХИМИЯ

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 (1).

Значительное препаративное значение для получения эфиров фосфиновой кислоты имеет также метод синтеза их из различных галоидо-производных и солей диалкилфосфористых кислот, предложенный Михаэлисом и Беккером (2) и успешно применявшимся впоследствии Ниленом (3), А. Е. Арбузовым и Б. А. Арбузовым (4) и др.

В 1947 г. при изучении действия солей диалкилфосфористых кислот на изомерные галоидалильные соединения мной было найдено (5), 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 (6).

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.

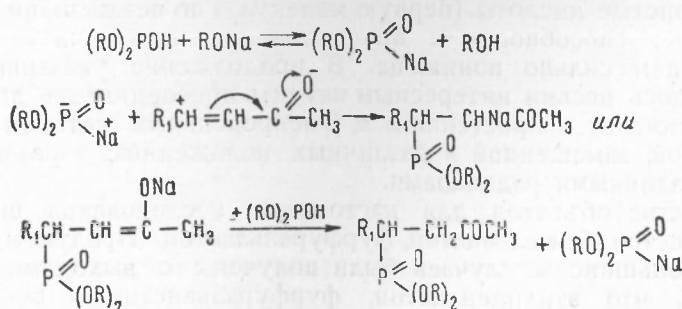
В качестве объектов для настоящего исследования были взяты этилиденакетон, бензальакетон, фурфуральакетон. Продукты присоединения в большинстве случаев были получены с выходами 70—80 %. Оказалось, что этилиденакетон, фурфуральакетон и бензальакетон присоединяют диалкилфосфористые кислоты по двойной связи.

Константы полученных  $\beta$ -кетофосфиновых эфиров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Ф о р м у л а	Т. кип. в $^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ рт. ст.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{OCH}_3)_2^{\text{O}}$	134—135/10	1,4411	1,1313
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^{\text{O}}$	139—140/10	1,4387	1,0850
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{изо})_2^{\text{O}}$	156—158/10	1,4400	1,0221
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{H})_2^{\text{O}}$	172—173/10	1,4412	0,9985
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{OCH}_3)_2^{\text{O}}$	189—190/10	1,5095	1,1791
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^{\text{O}}$	203/16	1,5050	1,1309
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{изо})_2^{\text{O}}$	208/12	1,4900	1,0736
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CO}_4\text{H}_9\text{H})_2^{\text{O}}$	219—220/13	1,4927	1,0737
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{P}(\text{OCH}_3)_2^{\text{O}}$	163—164/6	1,4835	1,2181
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^{\text{O}}$	192—193/16	1,4755	1,1616
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{изо})_2^{\text{O}}$	161/3	1,4711	1,0932
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{H})_2^{\text{O}}$	182/4	1,4730	1,0995

Из всех упомянутых выше кетонов наиболее энергично присоединяет диалкилфосфористые кислоты этилиденакетон, менее энергично бензаль и, далее, фурфуральяцетон. Механизм реакций присоединения может быть изображен следующей общей схемой:



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 различным непре-

Таблица 2

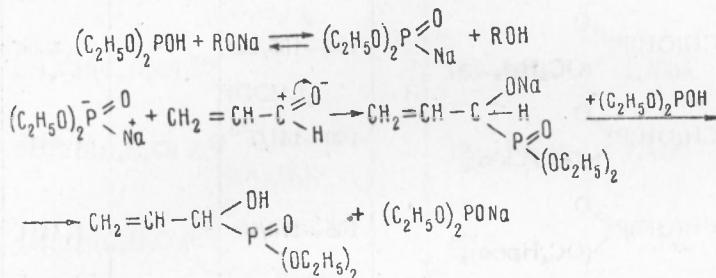
Формула	Т. кип. в °C/мм рт. ст.	Т. пл. в °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{C}(\text{OH})\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$	136/12	—	1,4457	1,1163
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH} - \text{C}(\text{OH})\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	138/11	—	1,4400	1,0675
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{C}(\text{OH})\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{OC}_4\text{H}_9\text{изо})_2 \end{array} \end{array}$	162—163/12	—	1,4409	1,0029
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{C}(\text{OH})\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{OC}_4\text{H}_9\text{H})_2 \end{array} \end{array}$	171—172/13	—	1,4440	1,0084
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}(\text{OH})\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$	149—151/10	—	1,4575	1,2188
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}(\text{OH})\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	154—155/10	—	1,4506	1,1225
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}(\text{OH})\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{OC}_3\text{H}_7\text{изо})_2 \end{array}$	140—141/7	—	1,4415	1,0465
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}(\text{OH})\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{OC}_4\text{H}_9\text{изо})_2 \end{array}$	166—170/10	—	1,4411	1,0130
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}(\text{OH})\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{OC}_4\text{H}_9\text{H})_2 \end{array}$	168—170/10	—	1,4348	0,9968
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}(\text{OH})\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$	150—152/8	—	1,4630	1,1690
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}(\text{OH})\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	163—164/9	—	1,4555	1,1005
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}(\text{OH})\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	—	106—107		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}(\text{OH})\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$	—	101—102		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}(\text{OH})\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	—	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 углерод-ной 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  
<sup>2</sup> Michaelis и Becker, Ber. 29, 1409 (1897). <sup>3</sup> B. N. Lebedev, Russ. J. Phys. Chem. 57, 4027 (1934).

<sup>2</sup> Michaelis u. Becker, Ber., 30, 1003 (1897). <sup>3</sup> P. Nylen, Ber., 57, 1027 (1924).

А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖРХО, 64, 371 (1932); 61, 1923 (1929).  
А. Н. Путорнов, Техник-химик, 1931, 16, 155.

• А. Н. Пудовик, Тезисы докладов на сессии АН СССР, ОХН, Казань, октябрь, 1947 г.

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> Е. Абрамова, ИММ, 1950, № 1.

<sup>8</sup> А. Е. Арбузов и М. М. Азановская, ДАН, 58, № 9, 1960.

(1947).