

А. Н. ПУДОВИК

РЕАКЦИЯ ФОСФОНЭТИЛИРОВАНИЯ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 27 VI 1951)

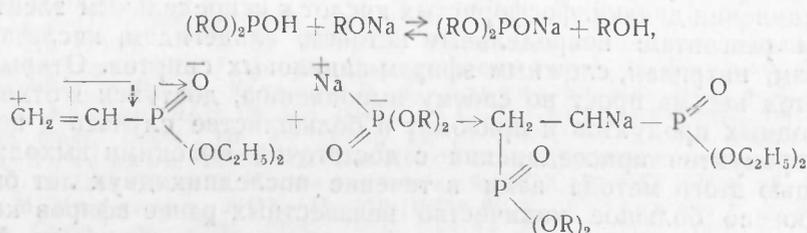
В ранее опубликованных сообщениях (¹) нами был описан новый метод синтеза производных фосфиновых эфиров, заключающийся в присоединении диалкилфосфористых кислот к непредельным электрофильным реагентам: непредельным кетонам, альдегидам, кислотам и их эфирам, нитрилам, сложным эфирам виниловых спиртов. Открытый нами метод весьма прост по своему выполнению, доступен в отношении исходных продуктов и приводит в большинстве случаев к получению продуктов присоединения с достаточно высокими выходами. С помощью этого метода нами в течение последних двух лет было синтезировано большое количество неизвестных ранее эфиров кетофосфиновых, непредельных оксифосфиновых, цианфосфиновых, фосфонкарбоновых кислот и некоторых других. В расширение и развитие этих исследований в настоящей работе показано, что для реакций присоединения в качестве электрофильного непредельного реагента может быть также с успехом использован простейший из немногих известных в настоящее время α,β -непредельных фосфиновых эфиров — этиловый эфир винилфосфиновой кислоты. Необходимо отметить, что винилфосфиновые эфиры и их производные в настоящее время изучены еще очень мало и, в частности, реакции присоединения к ним оставались совершенно не исследованными.

В процессе работы было установлено, что винилфосфиновый эфир является довольно доступным и, что также важно, в достаточной степени устойчивым соединением, не полимеризующимся при стоянии в течение нескольких дней при комнатной температуре, в процессе вакуумной разгонки и при нагревании в течение нескольких часов на водяной бане. Первые же опыты, проведенные с винилфосфиновым эфиром, показали, что он является весьма активным соединением, легко присоединяющим к себе не только диалкилфосфористые кислоты, но и ряд других нуклеофильных реагентов: аммиак, амины, эфиры малоновой, циануксусной, ацетоуксусной кислот, их гомологи, цианистый бензил и некоторые другие. Открытая нами новая реакция присоединения нуклеофильных реагентов к винилфосфиновому эфиру, кроме теоретического интереса, имеет и определенный препаративный интерес для синтеза различных производных эфиров фосфиновых кислот.

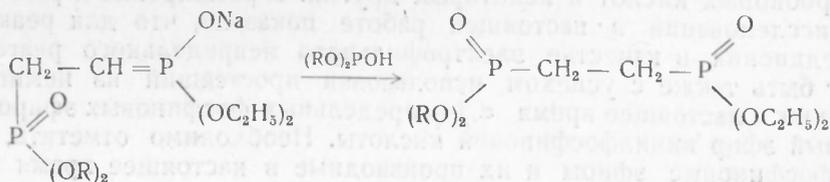
Чтобы оттенить сущность процесса, мы сочли целесообразным открытую нами реакцию, по аналогии с известной и широко применяемой в настоящее время реакцией цианэтилирования, назвать реакцией фосфонэтилирования, так как с ее помощью в различные органические соединения вводится фосфонэтильная группа.

Присоединение диалкилфосфористых кислот к винилфосфиновому эфиру проводилось в присутствии алкоголятов щелочных металлов, причем, как и в предыдущих работах, для избежания в процессе реакции обмена радикалами между алкогольатом и диалкилфосфористой кислотой оба последние реагента брались с одинаковыми радикалами. Реакции протекали очень легко и с выходами около 60% от теории были получены продукты присоединения диметилфосфористой, диэтилфосфористой, диизобутилфосфористой и дибутилфосфористой кислот к винилфосфиновому эфиру: 1-диметилфосфон-2-диэтилфосфонэтан (т. кип. 158—160°/2 мм, $n_D^{20} = 1,4430$, $d_4^{20} = 1,2075$); 1,2-ди(диэтилфосфон)этан (т. кип. 164—165°/2 мм, $n_D^{20} = 1,4410$, $d_4^{20} = 1,1376$); 1-диизобутилфосфон-2-диэтилфосфонэтан (т. кип. 183—184°/2 мм, $n_D^{20} = 1,4391$, $d_4^{20} = 1,0471$); 1-дибутилфосфон-2-диэтилфосфонэтан (т. кип. 197—199°/2 мм, $n_D^{20} = 1,4430$, $d_4^{20} = 1,0681$).

1,2-ди(диэтилфосфон)этан, полученный нами, по константам оказался совершенно идентичным с продуктом, полученным Форд-Муром (2) при действии триэтилфосфита на дибромэтан. Механизм реакций присоединения может быть выражен следующей общей схемой:



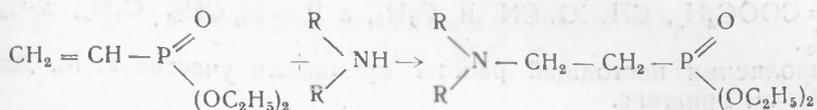
или



где $R = \text{CH}_3$, C_2H_5 , *изо*- C_4H_9 , *н*- C_4H_9 .

Аммиак и амины присоединялись к винилфосфиновому эфиру обычно в присутствии этилата натрия; в некоторых случаях реакции протекали весьма успешно и в отсутствие катализаторов. В результате присоединения аммиака в спиртовом растворе и в присутствии этилата натрия был с 67% выходом получен β-диэтилфосфонэтиламин с т. кип. 93—95°/4 мм, $n_D^{20} = 1,4270$, $d_4^{20} = 1,0515$.

Диметиламин присоединяется к винилфосфиновому эфиру в отсутствие катализатора: уже при сливании реагентов наблюдается довольно значительное разогревание реакционной смеси. Выход продукта присоединения — этилового эфира β-диметилфосфонэтилдиметиламина после суточного стояния реакционной смеси при комнатной температуре составлял 83%; т. кип. 103—104°/4 мм, $n_D^{20} = 1,4345$, $d_4^{20} = 1,0157$. Аналогично при присоединении пиперидина к винилфосфиновому эфиру был получен с выходом 52,6% β-диэтилфосфонэтилпиперидин с т. кип. 135—137°/3 мм, $n_D^{20} = 1,0514$, $d_4^{20} = 1,0154$, а при присоединении анилина β-диэтилфосфонэтиланилин с т. кип. 145—150°/6 мм, $n_D^{20} = 1,4910$, $d_4^{20} = 1,0947$. Однако выход последнего продукта был незначителен; наблюдалось образование большого количества низкокипящих фракций. Описанные реакции могут быть изображены общей схемой:



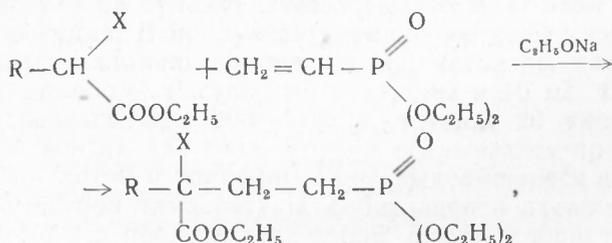
где R = H, CH₃, C₆H₅ и др.

Далее нами было показано, что малоновый, циануксусный, ацетоуксусный эфиры, их гомологи, а также цианистый бензил в присутствии алкоголятов щелочных металлов в большинстве случаев также очень легко присоединяются к винилфосфиновому эфиру. В результате присоединения малонового эфира, метил-, этил-, пропил- и *n*-бутил-малоновых эфиров с выходами 78—86% были получены, соответственно, этиловые эфиры: β-диэтилфосфонэтилмалоновой кислоты (т. кип. 158—159°/1 мм, $n_D^{20} = 1,4420$, $d_4^{20} = 1,1316$); β-диэтилфосфонэтилметилмалоновой кислоты (т. кип. 175—177°/4 мм, $n_D^{20} = 1,4400$, $d_4^{20} = 1,1021$); β-диэтилфосфонэтилэтилмалоновой кислоты (т. кип. 162°/2,5 мм, $n_D^{20} = 1,4423$, $d_4^{20} = 1,0925$); β-диэтилфосфонэтилпропилмалоновой кислоты (т. кип. 175—176°/2 мм, $n_D^{20} = 1,4425$, $d_4^{20} = 1,0782$) и β-диэтилфосфонэтил *n*-бутилмалоновой кислоты (т. кип. 185—186°/2,5 мм, $n_D^{20} = 1,4432$, $d_4^{20} = 1,0640$).

В результате присоединения к винилфосфиновому эфиру циануксусного эфира в равномолекулярных количествах, было получено два продукта: β-диэтилфосфонэтилциануксусный эфир с т. кип. 166—167°/2 мм, $n_D^{20} = 1,4430$, $d_4^{20} = 1,0740$ и ди(β-диэтилфосфонэтил)циануксусный эфир с т. кип. 227°/2 мм, $n_D^{20} = 1,4540$, $d_4^{20} = 1,3830$. Общий выход продуктов присоединения составлял около 63%. Присоединение гомологов циануксусного эфира к винилфосфиновому эфиру протекает более гладко; с выходами порядка 75—90% были получены этиловые эфиры: β-диэтилфосфонэтилметилциануксусной кислоты (т. кип. 165—166°/2 мм, $n_D^{20} = 1,4430$, $d_4^{20} = 1,0989$); β-диэтилфосфонэтилэтилциануксусной кислоты (т. кип. 166—167°/3,5 мм, $n_D^{20} = 1,4440$, $d_4^{20} = 1,0849$); β-диэтилфосфонэтилпропилциануксусной кислоты т. кип. 173—174°/2 мм, ($n_D^{20} = 1,4443$, $d_4^{20} = 1,0702$); β-диэтилфосфонэтил *n*-бутилциануксусной кислоты (т. кип. 177—178°/3 мм, $n_D^{20} = 1,4460$, $d_4^{20} = 1,0564$).

Присоединение ацетоуксусного эфира и его гомологов к винилфосфиновому эфиру протекает значительно менее гладко, чем с малоновым, циануксусным эфирами и их гомологами. Наряду с продуктами присоединения, образующимися с выходами 20—25%, получается большее количество низкокипящих фракций. Были выделены β-диэтилфосфонэтилциануксусный и β-диэтилфосфонэтилпропилацетоуксусный эфиры. В результате присоединения цианистого бензила к винилфосфиновому эфиру (равномолекулярные количества) был в качестве основного продукта реакции получен ди(β-диэтилфосфонэтил)бензилцианид (т. кип. 247—248°/2 мм, $n_D^{20} = 1,4940$); β-диэтилфосфонэтилбензилцианид образуется лишь в очень незначительном количестве.

Все описанные реакции могут быть изображены следующей общей схемой:



где $X = \text{COOC}_2\text{H}_5$, CH_3CO , CN и C_6H_5 , а $R = \text{H}$, CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n = \text{C}_4\text{H}_9$.

В выполнении настоящей работы принимали участие Г. М. Денисова и О. Н. Гришина.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
17 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Пудовик, Тезисы доклада на сессии ОХН АН СССР, Казань, 1947, ДАН, 73, № 3, 499 (1950); А. Н. Пудовик и Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, 525 (1949); ДАН, 73, № 2, 327 (1950). ² A. Ford-Moore and I. H. Williams, Journ. Chem. Soc., 1947, 1465.