

А. Н. ПУДОВИК

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЭФИРОВ ФОСФОНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 26 IV 1952)

В 1947 г. при изучении реакций изомерных метоксихлорпентенов с натриевыми солями диалкилфосфористых кислот мной было показано, что образующиеся сначала алкоксидиалкилфосфонпентены при определенных условиях проведения реакций присоединяют по двойной связи молекулу диалкилфосфористого натрия с образованием алкокси-ди(диалкилфосфон)-пентенов ⁽¹⁾. Это интересное наблюдение было мной в дальнейшем положено в основу разработки нового метода синтеза эфиров фосфиновых кислот и их различных производных. Метод заключается в присоединении диалкилфосфористых, арил- и алкилфосфинистых, а также и некоторых серусодержащих кислот фосфора в присутствии алкоголятов щелочных металлов к непредельным электрофильным реагентам. Предложенный новый метод весьма прост, доступен в отношении исходных продуктов, и с его помощью различные производные эфиров фосфиновых и тиофосфиновых кислот могут быть получены с достаточно высокими выходами. В наших предыдущих работах, опубликованных в 1950 г. ⁽²⁾, было описано присоединение диалкилфосфористых кислот к непредельным кетонам, альдегидам, эфирам карбоновых кислот, нитрилам и эфирам фосфиновых кислот.

Однако в последнее время в печати появились сообщения, в которых изученные и описанные нами ранее реакции были повторены различными авторами и описаны как оригинальные. Так, в 1950—1951 гг. Ружберг, Чернак, Роз ⁽³⁾ и Шварценбах, Рюкштуль, Цурк ⁽⁴⁾ описали реакции диэтилфосфористого натрия с галоидаллильными изомерами, а в 1951 г. Бохвич и Михальский ⁽⁵⁾ — реакцию присоединения диалкилфосфористых кислот и эфиров фенилфосфинистой кислоты к эфирам непредельных кислот, акронитрилу и бензальдегиду.

В настоящей работе, в развитие уже проведенных ранее исследований ⁽²⁾, приводятся результаты изучения реакций присоединения диалкилфосфористых кислот и эфиров фенилфосфинистой кислоты к непредельным кислотам, их амидам, эфирам и нитрилам. Методика проведения опытов была аналогичной описанной в предыдущих работах ⁽²⁾.

Присоединением диэтил-*n*-дипропил- и *n*-дибутилфосфористых кислот к амиду метакриловой кислоты были получены, соответственно, амиды: диэтилфосфонизомасляной кислоты с т. кип. 146—147° при 13 мм, n_D^{20} 1,4361, d_4^{20} 1,0624; *n*-дипропилфосфонизомасляной кислоты с т. кип. 135° при 2 мм, n_D^{20} 1,4438, d_4^{20} 1,0437 и *n*-дибутилфосфонизомасляной кислоты с т. кип. 164—165° при 12 мм, n_D^{20} 1,4421, d_4^{20} 0,9941. Выхода продуктов присоединения составляли обычно 25—30%.

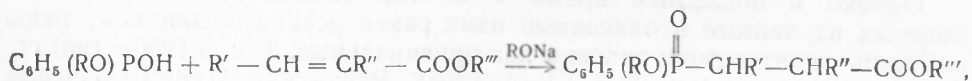
Присоединением к метиловому эфиру метакриловой кислоты высших диалкилфосфористых кислот: *n*-дигексил-, *n*-дигептил- и *n*-диоктилфосфористых кислот были синтезированы метиловые эфиры: *n*-дигексилфосфонизомасляной кислоты с т. кип. 188—189° при 4 мм, n_D^{20} 1,4442, d_4^{20} 0,9900; *n*-дигептилфосфонизомасляной кислоты с т. кип. 183—185° при 1 мм, n_D^{20} 1,4480, d_4^{20} 0,9653 и *n*-диоктилфосфонизомасляной кислоты с т. кип. 193—194° при 1 мм, n_D^{20} 1,4489, d_4^{20} 0,9641.

Далее нами действием различных спиртов на фосфенилхлорид был синтезирован целый ряд ранее неизвестных эфиров фенилфосфинистой кислоты (до настоящего времени был известен только бутиловый эфир фенилфосфинистой кислоты, синтезированный Г. Косолаповым⁽⁶⁾) и проведено их присоединение к метилметакрилату и некоторым другим эфирам α , β -непредельных карбоновых кислот.

Были получены с выходами от 60 до 90% следующие эфиры фенилфосфинистой кислоты: метиловый с т. кип. 91—93° при 1 мм, n_D^{20} 1,5330, d_4^{20} 1,1770; этиловый с т. кип. 94—95° при 1,5 мм, n_D^{20} 1,5231, d_4^{20} 1,1291; изопропиловый с т. кип. 106—107° при 1 мм, n_D^{20} 1,5111, d_4^{20} 1,0922; изобутиловый с т. кип. 112—113° при 1 мм, n_D^{20} 1,5081, d_4^{20} 1,0675, *n*-гексиловый с т. кип. 139° при 1 мм, n_D^{20} 1,5030, d_4^{20} 1,0388; *n*-гептиловый с т. кип. 150° при 1 мм, n_D^{20} 1,4996, d_4^{20} 1,0187; *n*-октиловый с т. кип. 155° при 1 мм, n_D^{20} 1,4982, d_4^{20} 1,0079 и *n*-нониловый с т. кип. 158—160° при 1 мм, n_D^{20} 1,4900, d_4^{20} 0,9843.

Присоединением к метилметакрилату этилового и изобутилового эфиров фенилфосфинистой кислоты были синтезированы: этиловый эфир β -(карбоксиметил)-пропилфенилфосфиновой кислоты с т. кип. 141—143° при 1,5 мм, n_D^{20} 1,5064, d_4^{20} 1,1390; изобутиловый эфир β -(карбоксиметил)-пропилфенилфосфиновой кислоты с т. кип. 155—156° при 1 мм, n_D^{20} 1,4965, d_4^{20} 1,0962.

Присоединением этилового эфира фенилфосфинистой кислоты к метилакрилату и этиловому эфиру коричной кислоты были получены этиловый эфир β -(карбоксиметил)-этилфенилфосфиновой кислоты с т. кип. 159—160° при 2 мм, n_D^{20} 1,5081, d_4^{20} 1,1619 и этиловый эфир (α -фенил- β -карбоксиметил)-этилфенилфосфиновой кислоты с т. кип. 182° при 1 мм, n_D^{20} 1,5416. Реакции протекают по схеме



где R, R'' и R''' — алкильные группы, а R' = H или C₆H₅.

Омылением эфиров разбавленной соляной кислоты были получены соответствующие им кислоты.

Далее нами было изучено присоединение диалкилфосфористых кислот к симметричным и несимметричным двухосновным непредельным кислотам и их эфирам.

Присоединение диалкилфосфористых кислот к малеиновой кислоте протекает очень легко; с выходами 60—70% были получены: диметилфосфонянтарная кислота с т. кип. 141° при 3 мм, n_D^{20} 1,4428, d_4^{20} 1,2695 и диэтилфосфонянтарная кислота с т. кип. 137—138° при 1 мм, n_D^{20} 1,4408, d_4^{20} 1,1782.

Еще более энергично идет присоединение диалкилфосфористых кислот к эфирам малеиновой и fumarовой кислоты. С выходами 80—95% были синтезированы диметиловые эфиры: диметилфосфонянтарной кислоты с т. кип. 142° при 2 мм, n_D^{20} 1,4435, d_4^{20} 1,2076; диэтилфосфонянтарной кислоты с т. кип. 184° при 13 мм, n_D^{20} 1,4412, d_4^{20} 1,1803;

n-дибутилфосфонянтарной кислоты с т. кип. 161—162° при 1 мм, n_D^{20} 1,4425, d_4^{20} 1,0666 и диэтиловый эфир диэтилфосфонянтарной кислоты с т. кип. 161—162° при 2 мм, n_D^{20} 1,4410, d_4^{20} 1,1333.

Присоединением 2 мол. диэтилфосфористой кислоты к этиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты получен диэтиловый эфир ди-(диэтилфосфон)-янтарной кислоты с т. кип. 213—214° при 5 мм, n_D^{20} 1,4700, d_4^{20} 1,3753.

Также очень легко, сопровождаясь сильным разогреванием реакционных смесей, идет присоединение диалкилфосфористых кислот к эфирам этилиден- и бензальденмалоновой кислоты.

С выходами 70—80% были синтезированы этиловые эфиры: α -(диметилфосфон)-этилмалоновой кислоты с т. кип. 181° при 13 мм, n_D^{20} 1,4462°, d_4^{20} 1,1748; α -(диэтилфосфон)-этилмалоновой кислоты с т. кип. 180° при 11 мм, n_D^{20} 1,4427, d_4^{20} 1,1172; α -(*n*-дибутилфосфон)-этилмалоновой кислоты с т. кип. 203—204° при 11 мм, n_D^{20} 1,4457, d_4^{20} 1,0560; фенил-(диметилфосфон)-метилмалоновой кислоты с т. кип. 200—202° при 3 мм, n_D^{20} 1,4975, d_4^{20} 1,2063; фенил-(диэтилфосфон)-метилмалоновой кислоты с т. кип. 212—214° при 11 мм, n_D^{20} 1,4911, d_4^{20} 1,1364; фенил-(диизобутилфосфон)-метилмалоновой кислоты с т. кип. 219° при 14 мм, n_D^{20} 1,4812, d_4^{20} 1,0475; фенил-(*n*-дибутилфосфон)-метилмалоновой кислоты с т. кип. 218—220° при 11 мм, n_D^{20} 1,4820.

С несколько меньшими выходами (65—70%) были получены продукты присоединения диалкилфосфористых кислот к этилиден- и бензальденацетоуксусному эфирам — этиловые эфиры: α -(диметилфосфон)-этилацетоуксусной кислоты с т. кип. 164—167° при 14 мм, n_D^{20} 1,4703, d_4^{20} 1,1943; α -(диэтилфосфон)-этилацетоуксусной кислоты с т. кип. 164—166° при 12 мм, n_D^{20} 1,4672, d_4^{20} 1,1473; фенил-(диметилфосфон)-метилацетоуксусной кислоты с т. кип. 193—195° при 6 мм, n_D^{20} 1,5295, d_4^{20} 1,2096; фенил-(диэтилфосфон)-метилацетоуксусной кислоты с т. кип. 204—206° при 7 мм, n_D^{20} 1,5195, d_4^{20} 1,1836; фенил-(диизобутилфосфон)-метилацетоуксусной кислоты с т. кип. 204—205° при 6 мм, n_D^{20} 1,4970, d_4^{20} 1,1104 и фенил-(*n*-дибутилфосфон)-метилацетоуксусной кислоты с т. кип. 195—197° при 15 мм, n_D^{20} 1,4808, d_4^{20} 1,0441.

В заключение нами было изучено присоединение диалкилфосфористых кислот к нитрилам непредельных кислот: метакриловой, винилуксусной, кротоновой, пиррослизевой, циклогексенкарбоновой.

В одной из предыдущих работ ⁽²⁾ было показано, что низшие диалкилфосфористые кислоты очень энергично присоединяются к нитрилу акриловой кислоты с образованием соответствующих эфиров β -цианпропилфосфиновой кислоты. В настоящей работе нами выявлена возможность присоединения к акронитрилу и высших диалкилфосфористых кислот диизоамил-, дигексил- и *n*-диокилфосфористых кислот.

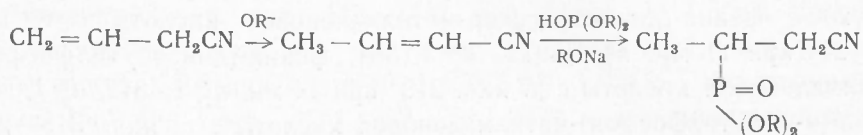
Были получены с выходами 60—65%, соответственно, нитрилы: β -(диизоамилфосфон)-пропионовой кислоты с т. кип. 168—170° при 3 мм, n_D^{20} 1,4467, d_4^{20} 1,0190; β -(*n*-дигексилфосфон)-пропионовой кислоты с т. кип. 198—200° при 1 мм, n_D^{20} 1,4462, d_4^{20} 0,9963 и β -(*n*-диокилфосфон)-пропионовой кислоты с т. кип. 218—220° при 2 мм, n_D^{20} 1,4495, d_4^{20} 0,9676.

Присоединением диалкилфосфористых кислот к нитрилу метакриловой кислоты с выходами 60—75% были получены: диметилловый эфир β -цианпропилфосфиновой кислоты с т. кип. 141—142° при 11 мм,

n_D^{20} 1,1562, d_4^{20} 1,4351; диэтиловый эфир β -цианпропилфосфиновой кислоты с т. кип. 146—147° при 11 мм, n_D^{20} 1,4364, d_4^{20} 1,0943 и *n*-дибутиловый эфир β -цианпропилфосфиновой кислоты с т. кип. 180—182° при 12 мм, n_D^{20} 1,4401, d_4^{20} 1,0103.

Присоединением диалкилфосфористых кислот к нитрилам винилуксусной и кротоновой кислот были получены с выходами 65—80% идентичные по константам продукты присоединения — нитрилы: β -метил- β -(диметилфосфон)-пропионовой кислоты с т. кип. 143—144° при 10 мм, n_D^{20} 1,4431, d_4^{20} 1,1596; β -метил- β -(диэтилфосфон)-пропионовой кислоты с т. кип. 149—150° при 12 мм, n_D^{20} 1,4370, d_4^{20} 1,0824 и β -метил- β -(*n*-дибутилфосфон)-пропионовой кислоты с т. кип. 176—178° при 12 мм, n_D^{20} 1,4445, d_4^{20} 1,0186.

Очевидно, в присутствии алкоксильных анионов в процессе реакции происходит прототропная изомеризация β , γ -непредельного нитрила в термодинамически более устойчивый α , β -изомер, к которому далее и происходит присоединение диалкилфосфористых кислот:



В результате реакции между нитрилом пироглишевой кислоты и диэтилфосфористой кислотой был получен диэтиловый эфир α -циан- β -дигидрофуранкарбоновой кислоты с т. кип. 130—133° при 6 мм, n_D^{20} 1,4873, d_4^{20} 1,1919. При нагревании продукт присоединения легко распадается на исходные компоненты. Еще легче этот процесс идет в случае продукта присоединения диалкилфосфористых кислот к цианциклогексену, которые вследствие этого не могли быть выделены в чистом виде*.

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

Поступило
24 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Пудовик, Тезисы доклада на сессии ОХН АН СССР, Казань, 1947; Изв. АН СССР, ОХН, 525 (1949). ² А. Н. Пудовик, ДАН, 73, № 3, 499 (1950); А. Н. Пудовик и Б. А. Арбузов, ДАН, 73, № 2, 327 (1950). ³ W. Rueggeberg, J. Chernack and J. Rose, J. Am. Chem. Soc., 72, 5336 (1950). ⁴ G. Schwarzenbach, P. Rückstuhl u. J. Zurc, Helv. Chim. Acta, 34, 455 (1951). ⁵ B. Bochwick and J. Michalski, Nature, 167, No. 4260, 1035 (1951); Chem. Abstr., 46, No. 3, 885 (1952). ⁶ G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 72, 4292 (1950).

* В выполнении настоящей работы принимали участие Д. А. Ярмухаметова и Н. И. Плакатина.