

А. Н. ПУДОВИК и Н. М. ЛЕБЕДЕВА

**РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ  
ФОСФОНАЦЕТОНА И ФОСФОНУКСУСНОГО ЭФИРА**

*(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 16 IV 1953)*

А. Е. Арбузов и А. А. Дунин <sup>(1)</sup> при помощи метода А. Е. Арбузова <sup>(2)</sup> синтезировали в 1914 г. фосфонукусный эфир, оказавшийся, как показали дальнейшие исследования, весьма интересным соединением. Являясь, по существу, аналогом малонового эфира, фосфонукусный эфир в значительной степени сходен с ним и по своим химическим свойствам. Он легко реагирует с металлическим натрием с образованием натриевых производных. При действии на последние галоидных алкилов были синтезированы эфиры различных фосфонкарбоновых кислот <sup>(3)</sup>. Фосфонукусный эфир способен к таутомерным превращениям <sup>(4)</sup>.

Нами было показано <sup>(5)</sup>, что фосфонукусный эфир и его гомологи способны, по аналогии с малоновым и ацетоуксусным эфирами, присоединяться к непредельным соединениям, обладающим электрофильными свойствами: непредельным кетонам, нитрилам и эфирам кислот. На возможность присоединения фосфонукусного эфира к непредельным соединениям недавно указали также Михалский и Фишер <sup>(6)</sup>.

В продолжение и развитие предыдущих исследований в настоящем сообщении нами показано, что фосфонацетон, который можно рассматривать как аналог ацетоуксусного эфира, в присутствии щелочных катализаторов способен присоединяться к непредельным соединениям, а также проведено присоединение фосфонукусного эфира к некоторым новым непредельным кетонам и эфирам кислот.

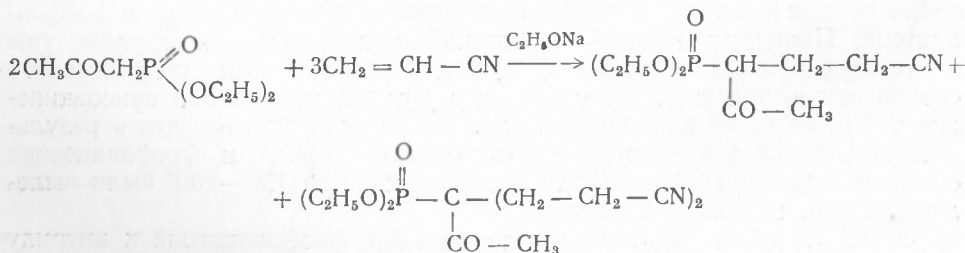
Присоединение фосфонацетона и фосфонукусного эфира к непредельным соединениям протекает в большинстве случаев значительно труднее, чем с эфирами диалкилфосфористых, диалкилтиофосфористых кислот, кислых эфиров алкил- и арилфосфинистых кислот, изученных одним из нас ранее <sup>(7)</sup>. Для их осуществления требуется прибавление к реакционным смесям значительно больших количеств алкоголятов щелочных металлов и нагревание в течение нескольких часов на водяной бане. Наличие замещающих групп у углеродов, связанных двойными связями в непредельных кетонах и эфирах кислот, оказывает большое влияние на способность их к реакциям присоединения фосфонукусного эфира и фосфонацетона. Присутствие одной метильной или фенильной группы уже в значительной степени снижает реакционную способность непредельного соединения, а при двух заместителях у  $\beta$ -углеродного атома присоединение практически не идет совершенно. Так, можно указать, что в результате 5-часового нагревания фосфонукусного эфира и фосфонацетона с окисью мезитила или 3-метил-гептен-3-оном при 150—200° были выделены только исходные продукты.

Очень энергично протекает присоединение фосфонацетона к нитрилу акриловой кислоты. Температура реакционной смеси в течение несколь-

№№ п/п	Ф о р м у л а	Т. кип. в ° и давл. в мм рт. ст.
1	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \\ \text{—CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOCH}_3 \\   \\ \text{CO—CH}_3 \end{array} \dots\dots\dots$	160—162/3
2	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \\ \text{—CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{CN} \\   \\ \text{CO—CH}_3 \end{array} \dots\dots\dots$	157/2
3	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \\ \text{—C—(CH}_2\text{CH}_2\text{CN)}_2 \\   \\ \text{CO—CH}_3 \end{array} \dots\dots\dots$	204—207/2
4	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \\ \text{—CH—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{COCH}_3 \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \dots\dots\dots$	164—165/3
5	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \\ \text{—CH—CH(C}_3\text{H}_7\text{)CH}_2\text{COCH}_3 \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \dots\dots\dots$	169—171/2
6	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \\ \text{—CH—CH(C}_6\text{H}_5\text{)CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \dots\dots\dots$	202/2
7	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \\ \text{—CH—CH—CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \dots\dots\dots$	188/1,5
8	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \\ \text{—CH—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)COOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \dots\dots\dots$	168—170/2

\* Удельный вес, вследствие значительной вязкости продукта, определялся при +40°.

ких секунд поднимается до 100—110°. Были получены продукты присоединения фосфонацетона к одной и двум молекулам акронитрила:



Константы, выходы и результаты анализов полученных продуктов

Таблица 1

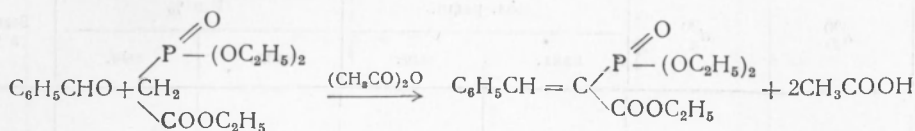
$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Мол. рефр.		Р в %		Выход в %
		найд.	выч.	найд.	выч.	
1,4488	1,1347	65,20	65,53	11,18	11,07	70
1,4487	1,1100	59,69	60,03	12,20	12,55	57,4
1,4563	1,1125	73,30	73,07	10,38	10,33	
1,4504	1,1045	74,76	75,00	10,18	10,06	47
1,4480	1,0690	83,81	84,02	9,09	9,23	55
1,5035	1,1186*	—	—	7,85	8,07	49
1,4478	1,1526	91,96	91,91	8,20	7,83	38
1,4428	1,0854	89,4	90,26	8,88	8,47	50

присоединения фосфонацетона к метиловому эфиру акриловой кислоты, акронитрилу и фосфонуксусного эфира к этилиден- и бутилиденацетону, бензилиденметилэтилкетону, эфирам малеиновой и метакриловой кислот представлены в табл. 1.

Полученные продукты присоединения представляют собой густые, вязкие вещества, бесцветные или окрашенные в слабо желтый цвет, хорошо растворимые в органических растворителях.

В заключение нами были изучены реакции конденсации фосфонуксусного эфира с предельными альдегидами. При условиях, рекомендованных в литературе (8) для проведения конденсаций с малоновым и ацетоуксусным эфирами, реакции с фосфонуксусным эфиром также протекают, но значительно медленнее. В результате многочасового нагревания при 160—170° смеси бензойного альдегида, фосфонуксусного эфира и уксус-

ного ангидрида был получен бензилиденфосфонуксусный эфир с т. кип. 184°/2,5 мм;  $n_D^{20}$  1,5179.



Выход бензилиденфосфонуксусного эфира составляет 37—40%. Он представляет собой густую, очень вязкую жидкость, окрашенную в желтый цвет. Омылением соляной кислотой из него была получена бензилиденфосфонуксусная кислота с т. пл. 132°.

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

Поступило  
9 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Е. Арбузов, А. А. Дунин, ЖРФХО, 46, 295 (1914). <sup>2</sup> А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, Избр. тр., изд. АН СССР 1952, стр. 41. <sup>3</sup> А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, ЖРФХО, 61, 623 (1929). <sup>4</sup> А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, ЖОХ, 4, 834 (1934). <sup>5</sup> А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева, ЖОХ, 22, 2128 (1952). <sup>6</sup> T. Compnenos, Lieb. Ann., 218, 157 (1883). <sup>7</sup> А. Н. Пудовик, ЖОХ, 22, 464, 467, 473, 1143, 1371, 2047 (1952); Изв. АН СССР, ОХН, 721, 917, 926, 932, 940, 947 (1952); ДАН, 73, 327 (1950); 87, 49 (1952); 83, 865 (1952); 80, 65 (1951). <sup>8</sup> J. Michalski, B. Fiszer, Roczniki hemii, 26, 293 (1952).