Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ХИМИЯ

А. Н. ПУДОВИК и Н. М. ЛЕБЕДЕВА

О РЕАКЦИИ ХЛОР- И БРОМАЦЕТОНА С ТРИЭТИЛФОСФИТОМ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 9 XI 1954)

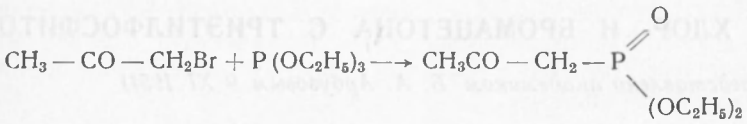
В развитие и расширение наших исследований по присоединению неполных эфиров кислот фосфора, эфира и нитрила фосфонуксусной кислоты и их гомологов к непредельным соединениям (1) нам казалось интересным использовать в этих реакциях фосфонацетон. В фосфонацетоне метиленовая группа соединена с фосфоновой и ацетильной группами, что, по нашему мнению, должно обеспечить достаточную подвижность ее водородных атомов, а следовательно, и способность самого фосфонацетона к реакциям присоединения.

Синтез эфиров β-кетофосфиновых кислот впервые пытался осуществить Нилен (2). Он провел реакции между хлорацетоном, ω-бромацетофеноном и диэтилфосфористым натрием, но выделить ожидаемые продукты не смог. А. Е. Арбузов и А. И. Разумов (3) показали, что при действии на ω-бромацетофенон как диэтилфосфористого натрия, так и триэтилфосфита образуется фосфонацетофенон. А. И. Разумов и Н. Петров (4) изучили действие триэтилфосфита на бромацетон. В результате реакции они получили два продукта, по анализу на фосфор соответствующих фосфонацетону, но значительно отличающихся по константам и свойствам. Вышекипящий продукт с т. кип. 137—139° при 16 мм, n_D^{23} 2,4377, d_0^0 1,1493, по их данным, хорошо реагирует с металлическим натрием, не образует семикарбазона. Нижекипящий продукт с т. кип. 99—103° при 15 мм, $n_D^{23,5}$ 1,4188, d_0^0 1,1002 очень слабо реагирует с натрием и бромом, дает семикарбазон с т. пл. 254°. Вышекипящего продукта получено несколько больше, чем нижекипящего. Авторы считают, что ими синтезирован фосфон в двух таутомерных формах.

Прежде чем приступить к исследованию реакций присоединения фосфонацетона мы сочли необходимым повторить опыт А. И. Разумова и Н. Петрова и выяснить строение получающихся при этом продуктов. При проведении опыта в условиях, описанных Разумовым и Петровым, были получены два продукта, идентичных описанным ими. Как и предшествующим исследователям, нам не удалось выделить нижекипящий продукт в совершенно чистом виде. Даже при тщательных разгонках при помощи видмеровского дефлегматора вещество выкипало в интервале не менее 3°. В результате проведения реакции при более высокой температуре выход вышекипящего продукта увеличился до 70%, а нижекипящего значительно уменьшился.

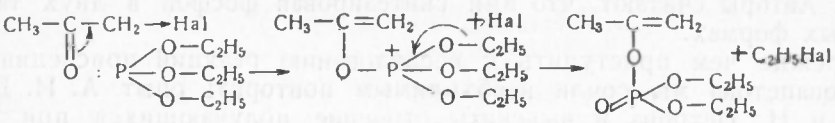
При взаимодействии триэтилфосфита с хлорацетоном, в отличие от Девсона и Бюргера (5), мы получили с выходами от 82 до 88% только нижекипящий продукт с резкой температурой кипения 96° при 12 мм, n_D^{20} 1,4190, d_4^{20} 1,0708. Изученные нами химические свойства обоих соединений в некоторых отношениях значительно отличаются от описанных А. И. Разумовым и Н. Петровым.

Вышекипящий продукт с т. кип. 126° при 9 мм, n_D^{20} 1,4350, d_4^{20} 1,1252 энергично реагирует с натрием, дает очень слабую окраску с хлорным железом, с фенилгидразином был получен фенилгидразон. В нем количественно определяется карбонильная группа по методу Терентьева и Забродиной (7). Продукт в присутствии этилата натрия присоединяется к непредельным соединениям, при действии галоидного алкила на его натриевое и калиевое производное образуется алкилфосфонацетон. На основании проведенных опытов мы пришли к выводу, что вышекипящий продукт реакции бромацетона с триэтилфосфитом является кетонной формой фосфонацетона. Образование ее может быть представлено уравнением

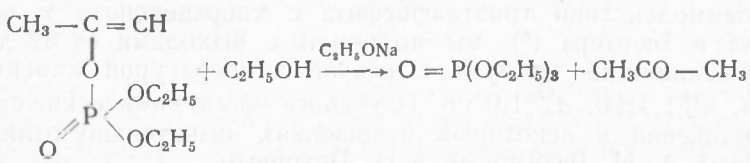


Интересно отметить, что в фосфонацетоне количественно определяется гидроксильная группа при проведении анализа по несколько видоизмененному методу Церевитинова (длительное нагревание реакционного сосуда на водяной бане). Такое поведение фосфонацетона, очевидно, связано с переходом кетонной формы фосфонацетона в энольную, происходящим под действием магнийорганического соединения. Аналогичное явление наблюдалось нами и в случае других кетофосфиновых эфиров, полученных присоединением диалкилфосфористых и диалкилтиофосфористых кислот к α, β-непредельным кетонам (7).

Нижекипящий продукт не реагирует с натрием, энергично реагирует с бромом, не дает окраски с хлорным железом, по измененному методу Церевитинова (см. выше) в нем не определяется гидроксильной группы. Он не способен присоединяться к непредельным соединениям и давать алкильные производные. Рассмотрение свойств нижекипящего продукта привело нас к выводу, что он не является таутомерной формой фосфонацетона. Механизм образования нижекипящего продукта нам представляется следующим образом. В хлор- и бромацетоне наличие галоида в метильной группе создает поляризацию молекулы галоидацетона, приводящую к образованию у кислорода карбонильной группы некоторого положительного заряда. Это создает возможность для первоначального присоединения фосфористого эфира к галоидкетону не по схеме А. Е. Арбузова, а по уравнению



что должно привести, в конечном счете, к образованию смешанного эфира фосфорной кислоты. Все изученные нами свойства вещества, а также данные по рефракции хорошо согласуются с этой формулой. Окончательно строение диэтилизопропенилового эфира фосфорной кислоты было доказано при помощи реакций переэтерификации с этиловым спиртом и реакции омыления. Реакция переэтерификации, очевидно, должна протекать по уравнению и приводить к образованию ацетона и



триэтилового эфира фосфорной кислоты. Действительно, уже при небольшом нагревании диэтилизопропенилфосфорного эфира с избытком спиртового раствора этилата натрия из реакционной смеси начинает отгоняться ацетон. После повторной разгонки он имел т. кип. 56—57,5° и n_D^{20} 1,3605. Получен семикарбазон с т. пл. 186—187°; смешанная проба с семикарбазоном, приготовленным из чистого ацетона, депрессии температуры плавления не показала. Из остатка при разгонке в вакууме был получен триэтилфосфат. Константы его точно совпадают с литературными данными ([8]). Омыление диэтилизопропенилового эфира фосфорной кислоты 30% серной кислотой происходило очень бурно, сопровождаясь сильным разогреванием реакционной смеси. Одновременно происходила отгонка ацетона. Ацетона получено 93% теории. Т. кип. 56—57°. Т. пл. семикарбазона 187°. Полученные данные мы считаем достаточными для доказательства строения диэтилизопропенилового эфира фосфорной кислоты.

Экспериментальная часть

Действие триэтилфосфита на бромацетон. К 93 г триэтилфосфита, помещенного в арбузовскую колбу и нагретому до 110—120°, по каплям было прилито 76,9 г бромацетона. В процессе реакции отгонялся бромистый этил. После прибавления всего бромацетона реакционная смесь нагревалась при 150—170° в течение часа и затем разгонялась в вакууме. Было получено 15 г продукта с т. кип. 99—102° при 15 мм, n_D^{20} 1,4190 и 75 г фосфонацетона с т. кип. 126° при 9 мм, n_D^{20} 1,4350, a_4^{20} 1,1252; MR_D найдено 44,98, вычислено 45,40. При действии фенилгидразина на фосфонацетон был получен фенилгидразон с т. кип. 193° при 3 мм.

Найдено %: P 11,27
$C_{13}H_{21}O_3N_2P$. Вычислено %: P 10,91

Анализ фосфонацетона на карбонильную группу по Терентьеву и Забродиной ([7]):

Найдено %: CO 13,76
Вычислено %: CO 14,23

Анализ фосфонацетона на гидроксильную группу по видоизмененной методике Церевитинова (продолжительное нагревание реакционного сосуда на водяной бане):

Найдено %: OH 9,42; 9,48
Вычислено %: OH 8,8

Действие триэтилфосфита на хлорацетон. Опыт проводился с 50 г триэтилфосфита и 28 г хлорацетона по методике, описанной в предыдущем опыте. Получено 46,7 г диэтилизопропенилового эфира фосфорной кислоты с т. кип. 96° при 12 мм, n_D^{20} 1,4190, d_4^{20} 1,0708; MR_D найдено 45,80, вычислено 46,05.

Найдено %: C 43,37; H 7,83; P 16,08
$C_7H_{15}O_4P$. Вычислено %: C 42,89; H 7,72; P 15,97

Переэтерификация диэтилизопропенилового эфира фосфорной кислоты. В арбузовскую колбу, соединенную с нисходящим холодильником, было взято 15 мл абсолютного этилового спирта и после растворения в нем 0,2 г натрия, прибавлено 10 г диэтилизопропенилового эфира фосфорной кислоты. При нагревании реакция прошла очень быстро. Было собрано 1,65 г ацетона с т. кип. 56,5—58°. Т. пл. семикарбазона 186—187°. Т. пл. смешанной пробы

депрессии температуры плавления не дала. Остаток в колбе после отгонки спирта был перегнан в вакууме. Было получено 8,45 г триэтилфосфита с т. кип. 74° при 3,5 мм, n_D^{20} 1,4065, d_4^{20} 1,0694. По данным Фогеля и Ковена ([8]), он имеет т. кип. 75,5 при 5 мм, n_D^{20} 1,4053, d_4^{20} 1,0695.

Омыление диэтилизопропенилфосфорного эфира. 10 г эфира было нагрето с 15 мл 30% серной кислоты в арбузовской колбе, соединенной с нисходящим холодильником. Реакция омыления прошла очень бурно, сопровождаясь сильным разогреванием реакционной смеси и быстрой отгонкой ацетона. Получено 2,8 г ацетона. После повторной разгонки получено 2,2 г ацетона с т. кип. 56,5—57°. Т. пл. семикарбазона 187°. После отгонки спирта остаток был разведен до 50 мл и в 1 мл раствора определялось содержание фосфорной кислоты реакцией с молибденовокислым аммонием. Найдено H_3PO_4 0,1006 г. Вычислено 0,10102 г.

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

Поступило
4 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Пудовик, Усп. хим., **22**, 547 (1954). [2] P. Nylen, Studien über organische Phosphorverbindungen, Upsala, 1930. [3] А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, ЖОХ, **4**, 835 (1934). [4] А. И. Разумов, Н. Петров, Тр. Казанск. химико-технол. инст., № 10, 35 (1946). [5] N. Dawson, A. Burger, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5312 (1952). [6] А. Н. Пудовик, ЖОХ, **22**, 464, 1371 (1952). [7] А. П. Терентьев, К. С. Забродина, ДАН, **95**, № 1 (1954). [8] A. J. Vogel, D. M. Cowan, J. Chem. Soc., p. 16, **1943**.