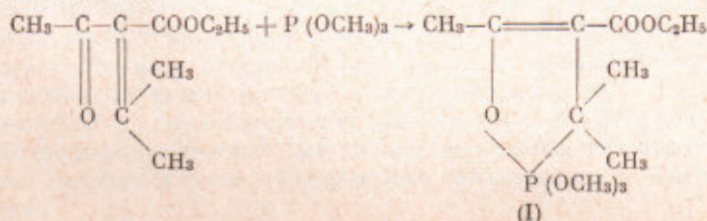


Академик Б. А. АРБУЗОВ, Э. Н. ДИАНОВА, В. С. ВИНОГРАДОВА,
М. В. ПЕТРОВА

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИМЕТИЛФОСФИТА
С ИЗОПРОПИЛИДЕНАЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ**

Известно, что при взаимодействии триалкилфосфитов с рядом α , β -непредельных карбонильных соединений образуются циклические фосфораны (¹⁻⁷). Структура продуктов присоединения в указанных реакциях зависит главным образом от строения исходного α , β -непредельного карбонильного соединения (¹²). Окись мезитила, с двумя метильными группами при β -углеродном атоме, не реагирует с триметилфосфитом при комнатной температуре (⁷).

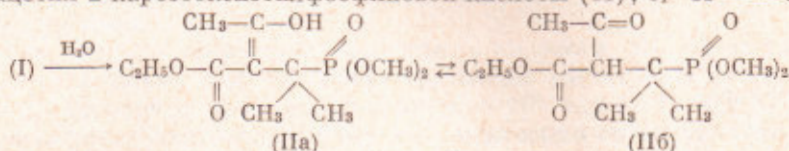
В настоящей статье приводятся результаты исследования поведения триметилфосфита с изопропилиденацетоуксусным эфиром, который также имеет две метильные группы при β -углеродном атоме. Нами найдено, что триметилфосфит при комнатной температуре в боксе (над P_2O_5) реагирует с изопропилиденацетоуксусным эфиром (¹¹) с образованием фосфорана (I) *, перегоняющегося в высоком вакууме с частичным разложением на исходные компоненты.



Строение фосфорана (I) доказано данными и.к., я.м.р., у.-ф. спектров и изучением его химических свойств. В и.к. спектре фосфорана (I) отсутствует полоса ν ($P=O$) и имеются очень интенсивные полосы (ν , см^{-1}): 1070, 1080, 1100 ($P-O=C$); 1700 ($C=O$); 1620 ($C=C$).

Положительное значение химического сдвига $\delta_{P^{31}}$ I = +25 м. д. (относительно 85% H_3PO_4) и дублет метоксильных групп в спектре п.м.р. I при $\delta = 3,62$ и 3,45 м. д. (9H) с константой $J(P-O-CH_3) = 10,2$ гц характерны для фосфорановой структуры (⁷).

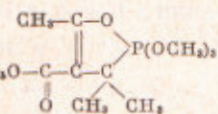
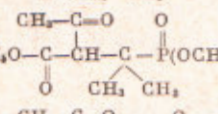
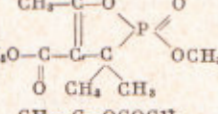
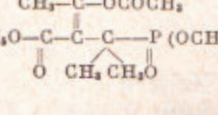
Фосфоран (I) гидролизуется избытком воды при комнатной температуре с раскрытием цикла и образованием диметилового эфира 1,1-диметил-2-ацетил-2-карбокситилфосфиновой кислоты (II); $\delta_{P^{31}}$ II = -32 м. д.:



По данным и.к. спектров продукт омыления фосфорана имеет кетонное строение (IIб). В и.к. спектре II имеются полосы поглощения (ν , см^{-1}): 1728, 1758 с. ($C=O$); 1040, 1060 с. ($P-O-C$); 1190 с.

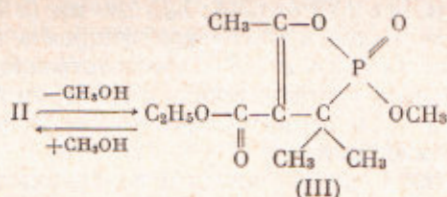
* Уже после того, как работа была окончена, появились работы (^{8,9}) по стереохимии фосфоранов, имеющих близкое строение.

Таблица 1

Соединение	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	P, %	
				найдено	вычислено
I. 	85—87 (2·10 ⁻⁴)	1,4721	1,1132	10,47	10,53
II. 	—	1,4620	1,1722	11,06	11,06
III. 	133 (2·10 ⁻⁴)	1,4738	—	12,14	12,48
IV. 	107—108 (2·10 ⁻⁴)	1,4630	1,1578	9,90	9,61

(P—O—CH₃); несимметричная широкая полоса с максимумом при 1220 см⁻¹ (=C—O—C; P=O).

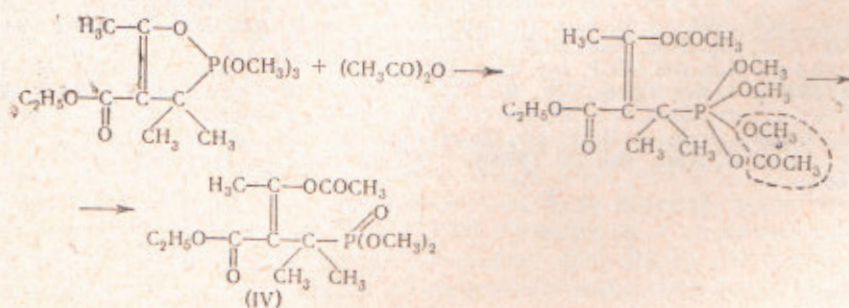
Эфир II исследовался без перегонки, так как при перегонке происходит отщепление спирта и образование циклического продукта (III):



В и.к. спектре III имеются интенсивные полосы (ν , см⁻¹): 1710 (C=O); 1635 (C=C); 1282 (P=O); 1220 (=C—O—C); 1045, 1080 (P—O—C). Эфир (III) был получен также встречным синтезом: перегонкой продукта взаимодействия диметилфосфористой кислоты с изопропилиденацетоуксусным эфиром.

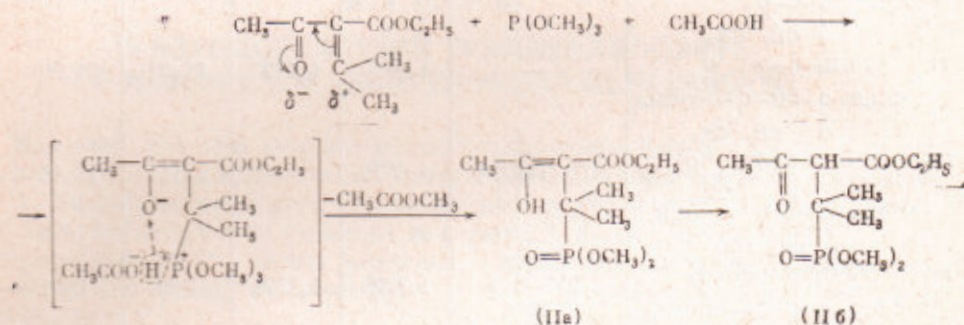
Нагревание III с метиловым спиртом при температуре 60—80° в течение 8,5 час. приводит снова к эфиру II, что следует из данных анализа, сопоставления констант и и.к. спектров. II был получен также при нагревании (80—90°, 9,5 час.) фосфорана (I) с избытком метилового спирта (без перегонки).

Действие уксусного ангидрида (70—80°, 7 час.) на фосфоран (I) привело к энолацетату (IV):



И.-к. спектр IV (ν , см^{-1}): 1770, 1725 с. ($\text{C}=\text{O}$); 1638 ср. ($\text{C}=\text{C}$); 1035, 1060 о.с. ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$); 1190, 1215, 1260, 1285 с. ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{P}=\text{O}$).

Образование фосфорана (I) идет, вероятно, через стадию биполярного иона с $\text{P}-\text{C}$ -связью. Так, при взаимодействии триметилфосфита с изопропилиденацетоуксусным эфиром в присутствии донора протонов — уксусной кислоты — был получен эфир (II). Происходит атака фосфита на β -углеродный атом конъюгированной системы с последующим протонированием образующегося биполярного иона:



Аналогичное течение реакции ранее наблюдал Харвей⁽¹⁰⁾.

У.-ф. спектры фосфорана (I) (λ_{max} 250 м μ , $\lg \epsilon$ 4,09) и эфира III (λ_{max} 235 м μ , $\lg \epsilon$ 3,81) в изооктане различаются по положению максимумов и близки по форме. Подобные смещения наблюдались нами ранее^(2, 3) в спектрах аналогичных соединений.

У.-ф. спектр эфира II после установления равновесия (через 12 дней) в изооктане: λ_{max} 230 м μ , $\lg \epsilon$ 2,79 (ϵ 630); λ_{max} 290 м μ (ϵ 73). В воде и метиловом спирте значение молекулярного коэффициента поглощения для λ 230 м μ несколько ниже (ϵ 382,8 и 348,6, соответственно). Сравнение спектров эфира II в различных растворителях со спектром эфира III, который может быть принят за поглощение чистого энла, указывает на наличие энлизации эфира II в изооктане.

Физические свойства и данные анализа полученных продуктов приведены в табл. 1.

Авторы приносят благодарность Э. И. Гольдфарбу и И. И. Сайдашеву за снятие спектров я.м.р.

Химический институт им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
16 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов, О. Д. Золова, В. С. Виноградова, ДАН, **173**, 335 (1967).
² Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева и др., ДАН, **173**, 93 (1967). ³ Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2281. ⁴ Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, О. Д. Золова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2290. ⁵ Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1109. ⁶ Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, № 11. ⁷ F. Ramirez, O. P. Madan, S. R. Heller, J. Am. Chem. Soc., **87**, 731 (1965). ⁸ D. Gorenstein, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., **92**, 634 (1970). ⁹ D. Gorenstein, J. Am. Chem. Soc., **92**, 644 (1970). ¹⁰ R. G. Harvey, Tetrahedron, **22**, 2261 (1966). ¹¹ G. Merling, R. Welde et al., Ann., **366**, 131 (1909). ¹² F. Ramirez, Pure and Appl. Chem., **9**, 337 (1964).