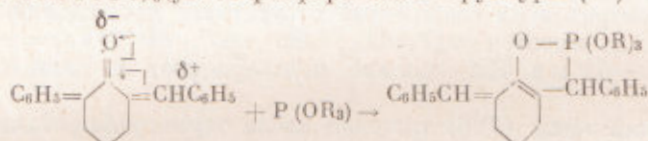


Академик Б. А. АРБУЗОВ, В. М. ЗОРОАСТРОВА,
Г. А. ТУДРИН, А. В. ФУЖЕНКОВА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 2,6-ДИБЕНЗИЛИДЕНЦИКЛОГЕКСАНОНА С ТРИАЛКИЛФОСФИТАМИ

К образованию циклических фосфоранов приводит ряд реакций триалкилфосфитов с карбонильными (¹⁻³), дикарбонильными (⁴⁻⁷) и α, β-непредельными карбонильными соединениями (⁸⁻¹¹). Определяющим фактором протекания этих реакций является структура карбонильного соединения. В настоящем сообщении приводятся результаты взаимодействия триалкилфосфитов с 2, 6-дибензилиденциклогексаном, т. е. соединением, в котором карбонильная группа сопряжена с двумя бензилидовыми группами (¹²). Такие системы исследованы не были.

Нами найдено, что триалкилфосфиты реагируют с 2, 6-дибензилиденциклогексаном при нагревании в запаянной ампуле (100°, 4—10 час.) с образованием 1:1 аддуктов фосфорановой структуры (Ia) и (Iб):

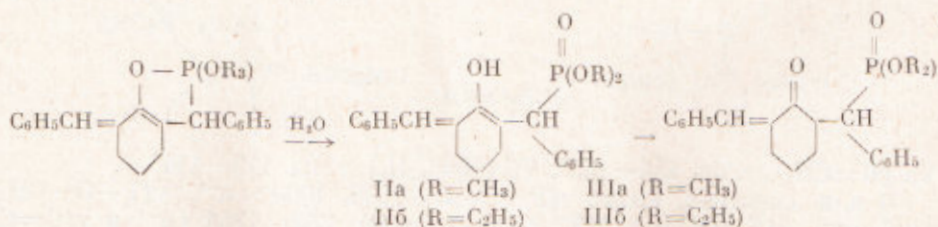


Ia (R = CH₃), т. пл. 112—115°; Iб (R = C₂H₅), густая жидкость.

Строение полученных фосфоранов подтверждено и.к. спектрами и спектрами я. м. р. и изучением их химических свойств. В и.к. спектрах (Ia) и (Iб) отсутствуют полосы поглощения, характерные для (P=O)- и C=O-групп и имеются интенсивные полосы ν(P—O—C). 1060, 1080, 1110 см⁻¹; ν(P—O—CH₃) 1182 см⁻¹ или ν(P—O—C₂H₅) 1162 см⁻¹ и полосы слабой интенсивности диеновой системы ν(C=C) 1611, 1655 см⁻¹.

Химический сдвиг ядра фосфора (относительно 85% H₃PO₄) δP³¹ (Ia) = +33 м.д. и δP³¹ (Iб) = +32 м.д. В спектре я. м. р. (Ia) при δ = 3,56 м. д. с константой J (P—O—CH₃) = 11 гц имеется дублет, соответствующий трем метоксильным группам.

Фосфоран (Ia) гидролизовался в растворе бензола эквимольным количеством воды с образованием диметилового эфира 2-(6-бензилиденциклогексанон)-бензилфосфоновой кислоты (IIIa) с т. пл. 64—66°.



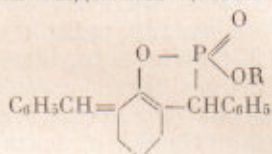
В и.к. спектре (IIIa) присутствуют ν(P—O—C) 1039, 1055 см⁻¹; ν(P=O) 1230, 1250 см⁻¹; ν(P—O—CH₃) 1188 см⁻¹. Поглощение ν(C=C) 1608 см⁻¹ и ν(C=O) 1690 см⁻¹ равной интенсивности характерно для S-цис формы α, β-ненасыщенных кетонов.

Фосфоран (Iб) омылялся легко в эфирном растворе влажной воздуха. Получен продукт омыления (IIб) с т. пл. 107—108,5°. Химические свой-

ства его (растворимость в 5% водной щелочи и окрашивание со спиртовым раствором FeCl_3) и данные и.к. спектра указывают на энольное строение. И.к. спектр (IIб) (ν , см^{-1}): 1032, 1062 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$); 1205 ($\text{P}=\text{O}$, связанная водородной связью); 1605, 1615 ($\text{C}=\text{C}$); 3200—3400 (OH).

В растворе бензола, хлористого метилена, хлороформа, четыреххлористого углерода IIб переходит сразу же в IIIб, на что указывает исчезновение в и.к. спектре полосы поглощения OH -группы, сдвиг $\nu(\text{P}=\text{O})$ в область нормального поглощения 1252 см^{-1} и появление $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1602 см^{-1} и $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1685 см^{-1} равной интенсивности. Соединения, идентичные продуктам гидролиза фосфоранов (IIIа, IIIб), получены встречным синтезом — взаимодействием 2,6-дибензилиденциклогексанола с диалкилфосфитами (при $165-170^\circ$ в течение 9—12 час., в запаянной ампуле, в бензоле).

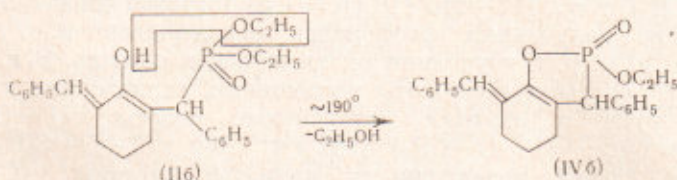
Интересно, что при проведении данной реакции в более мягких условиях ($135-150^\circ$) были выделены циклические эфиры (IVа и IVб):



IVа ($\text{R}=\text{CH}_3$), т. пл. $184-186^\circ$; IVб ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$), т. пл. $173,5-175^\circ$.

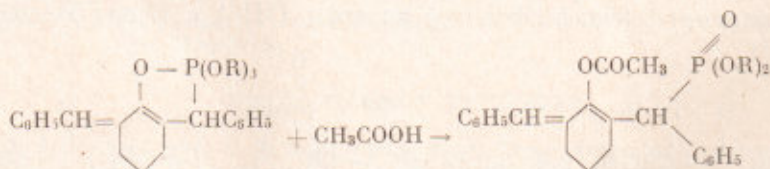
В и.к. спектрах этих соединений отсутствует поглощение в области $\text{C}=\text{O}$ -группы и имеется $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1280 см^{-1} . $\delta\text{P}^{31}(\text{IVа}) = -41$ м. д.; $\delta\text{P}^{31}(\text{IVб}) = -42$ м.д. Их строение подтверждают и данные спектров п. м. р.

Циклический эфир (IVб) получен после термографирования (IIб).



Предполагалось получить продукты омыления фосфоранов реакцией 2,6-дибензилиденциклогексанола с триалкилфосфитами в присутствии уксусной кислоты как донора протонов.

Однако, вопреки ожиданиям, были выделены энолацетаты Va и Vб. Эти же продукты получены в результате взаимодействия самих фосфоранов с уксусной кислотой *:



Vа ($\text{R}=\text{CH}_3$), т. пл. $154-155^\circ$; Vб ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$), т. пл. $113-114^\circ$.

В и.к. спектрах, кроме $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ 1038, 1060 см^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3)$ 1196 см^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5)$ 1182 см^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1220, 1254 см^{-1} и $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1628 см^{-1} имеется сильная полоса ацетильного карбонила при 1762 см^{-1} .

Идентичные продукты ацетилирования выделены из реакций 2,6-дибензилиденциклогексанола, триалкилфосфитов и уксусного ангидрида, а также самого фосфорана с уксусным ангидридом.

* В случае взаимодействия Ia с уксусной кислотой наряду с Va выделен IVа.

Изучалось взаимодействие 2,6-добензилиденциклогексанона с три-метилфосфитом в присутствии избытка метанола в условиях образования фосфорана. Из опыта выделено небольшое количество IIa т. пл. 114—116°. Его и.-к. спектр аналогичен и.-к. спектру IIб. Растворим в 5% водной щелочи и дает окрашивание со спиртовым раствором FeCl₃.

Химический институт им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
24 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Ramirez, Pure and Appl. Chem., 9, 337 (1964). ² F. Ramirez, S. Bhatta, C. Smith, Tetrahedron, 23, 2067 (1967). ³ Е. М. Рохлин, Ю. В. Зейфман и др., ДАН, 161, 1365 (1965). ⁴ F. Ramirez, N. Ramanathan, N. Desai, J. Am. Chem. Soc., 85, 3465 (1963). ⁵ F. Ramirez, A. Patwardhan, C. Smith, J. Org. Chem., 30, 2575 (1965). ⁶ В. А. Кухтин, К. М. Орехова, ЖОХ, 30, 1203 (1960). ⁷ В. А. Кухтин, Т. И. Воскобоева, К. М. Кириллова, ЖОХ, 32, 2333 (1962). ⁸ В. А. Арбузов, О. Д. Золова и др., ДАН, 173, 335 (1967). ⁹ F. Ramirez, D. Madan, S. Heller, J. Am. Chem. Soc., 87, 731 (1965). ¹⁰ F. Ramirez, D. Madan, C. Smith, J. Org. Chem., 30, 2284 (1965). ¹¹ В. А. Арбузов, Н. А. Полежаева и др., ДАН, 173, 93 (1967). ¹² В. А. Арбузов, Л. К. Юлдашева, Р. П. Аршинова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1011.