

УДК 661.718.1+547.38+547.514

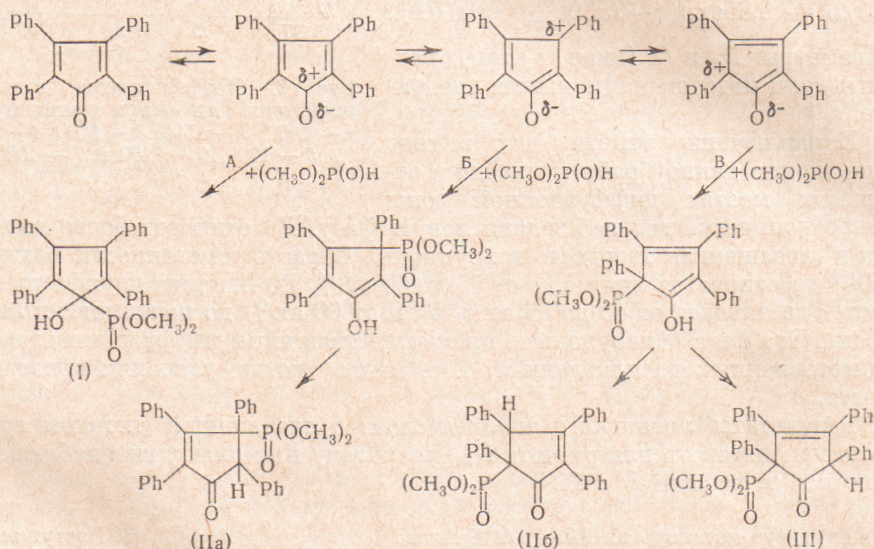
ХИМИЯ

А. В. ФУЖЕНКОВА, А. Ф. ЗИНКОВСКИЙ, академик Б. А. АРБУЗОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИМЕТИЛФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ С ТЕТРАЦИКЛОНОМ

В работе (1) было изучено взаимодействие триметилфосфита с тетрациклоном. Независимо от (1) нами проведено термографическое изучение реакций триалкилфосфитов с тетрациклоном, результаты которого будут изложены в отдельном сообщении. В данной статье приводятся результаты изучения взаимодействия тетрациклона с диметилфосфористой кислотой, проводившегося нами также с термографическим контролем.

Ожидалось, что присоединение диметилфосфористой кислоты к тетрациклому пойдет либо по карбонильной группе с образованием α -оксифосфоната (I) — направление А, либо по сопряженной системе $C=C-C=O$ с образованием продуктов (IIa или IIб) и (III) — направление Б и В:



Термографирование показало, что диметилфосфористая кислота в отсутствие катализатора взаимодействует с тетрациклоном при более высокой температуре, чем триметилфосфит: температура начала экзо-эффекта 152—160°, t_{max} 188—192°. Из реакционной смеси был выделен кристаллический продукт с т. пл. 211—212°. На основании данных и.-к. спектра ($\nu_{\text{P-O-C}}$ 1032, 1070 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1263 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ 1615 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1700 cm^{-1}) и элементарного анализа

Найдено %: С 75,66; Н 5,70; Р 6,31
С₃₁Н₂₇О₄Р. Вычислено %: С 75,30; Н 5,46; Р 6,27

ему можно приписать структуру диметилового эфира 2,3,4,5-тетрафенилциклопентен-2-он-1-фосфоновой-4 кислоты (IIa) или диметилового эфира 2,3,4,5-тетрафенилциклопентен-4-он-1-фосфоновой-2 кислоты (IIб). Согласно приведенной схеме (направление В), следует ожидать образования и продукта III. Судя по присутствию в и.-к. спектре реакционной смеси,

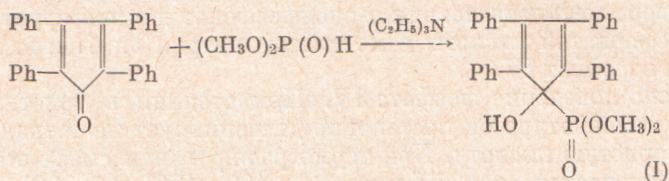
оставшейся после частичной выкристаллизации продукта II, полосы поглощения в области 1760 см^{-1} , характерной для несопряженной карбонильной группы в пятичленном кольце ⁽²⁾, продукт III образуется, но в небольшом количестве. Выделить его даже хроматографированием не удалось.

Кроме продукта II, из реакционной смеси выделен транс-2,3-дигидротетрациклон (т. пл. $158\text{--}159^\circ$, в и.к. спектре: $\nu_{\text{C}=\text{C}} 1620\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}} 1700\text{ см}^{-1}$) ⁽³⁾. Замечено, что с уменьшением скорости нагревания реакционной смеси снижается температура экзо-эффекта взаимодействия и уменьшается выход 2,3-дигидротетрациклона. Было сделано предположение, что в условиях термографирования происходит превращение продукта II в 2,3-дигидротетрациклон. Термографирование одного продукта II и смеси его с диметилфосфористой кислотой показало, что только в последнем случае он превращается в продукт восстановления тетрациклона (t_{max} экзо-эффекта 190°).

Интересные результаты получены при изучении взаимодействия диметилфосфористой кислоты с тетрациклоном в присутствии триэтиламина или метилата натрия (для полноты реакции кислота бралась в тройном избытке). Реакция идет при комнатной температуре и по окончании ее выпадает белый труднорастворимый продукт с т. пл. $138\text{--}139^\circ$. По данным и.к. спектра ($\nu_{\text{P}-\text{O}-\text{C}} 1065\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{P}=\text{O}} 1225\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}} 3150\text{ см}^{-1}$) и анализа

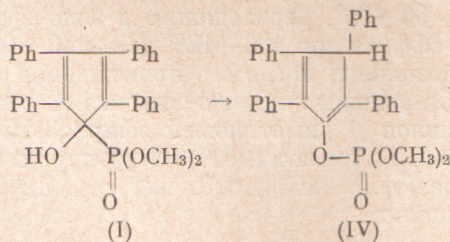
Найдено %: P 5,99
C₃₁H₂₇O₄P. Вычислено %: P 6,27

он является диметилowym эфиром 1-окси-2,3,4,5-тетрафенилциклопента-2,4-диенил-1-фосфоновой кислоты (I):



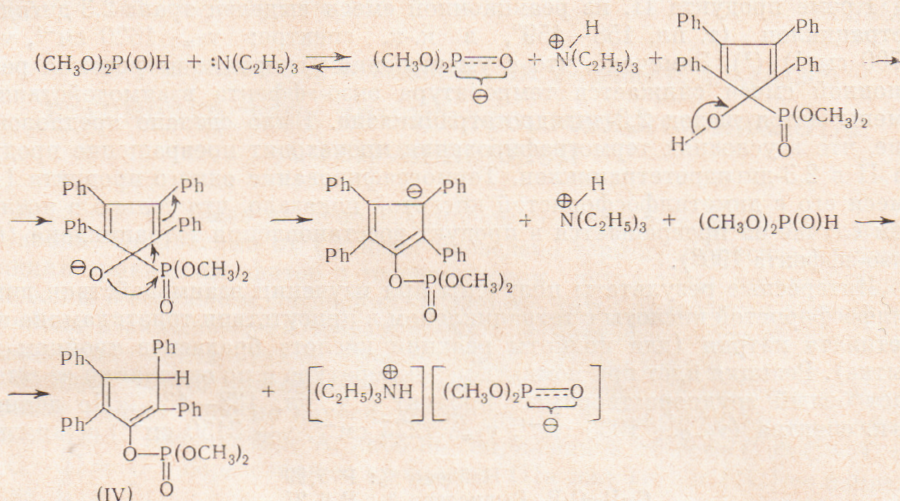
Следует заметить, что продукт I во многих растворителях легко диссоциирует на исходные компоненты.

Оказалось, что если реакционную смесь после образования α -оксифосфоната (I) выдерживать при комнатной температуре в течение 2—3 суток, то он вначале разжижается, а затем из жидкости начинают выпадать кристаллы О,О-диметил-2,3,4,5-тетрафенилциклопента-1,4-диенилфосфата (IV) с т. пл. $173\text{--}174^\circ$. Структура его подтверждена и.к. спектром ($\nu_{\text{P}-\text{O}-\text{C}} 1035$, 1065 см^{-1} , $\nu_{\text{P}=\text{O}} 1285\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}} 1640\text{ см}^{-1}$) и омылением, в результате которого выделен 2,3-дигидротетрациклон. Следовательно, в условиях реакции α -оксифосфонат претерпевает фосфонат-фосфатную перегруппировку:



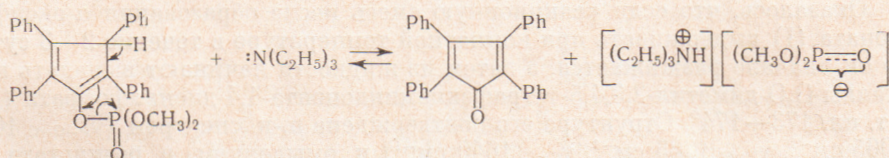
Естественно было считать, что перегруппировка вызывается триэтиламином ⁽⁴⁾, который катализирует как образование самого α -оксифосфоната (I), так и его перегруппировку. Однако специальными опытами показано, что α -оксифосфонат в триэтилаmine или в эфире в присутствии небольшого количества триэтиламина при комнатной температуре диссоциирует на исходные компоненты. Оказалось, что если α -оксифосфонат оста-

вить при комнатной температуре в присутствии триэтиламина и диметилфосфористой кислоты, то диссоциация подавляется и наблюдается фосфат-фосфонатная перегруппировка, протекающая, возможно, по следующей схеме:



В присутствии метилата натрия реакция тетрациклона с диметилфосфористой кислотой (взятой в избытке) идет с образованием небольшого количества α -оксифосфоната, а в основном образуется фосфат IV. В спиртовом растворе метилата натрия α -оксифосфонат диссоциирует, но в смеси диметилфосфористой кислоты с метилатом натрия он быстро перегруппировывается в фосфат IV.

Интересно поведение фосфата IV. При стоянии в триэтилаmine при комнатной температуре он постепенно диссоциирует на тетрациклон и диметилфосфористую кислоту. При термографировании смеси его с триэтиламином наблюдается экзо-эффект с $t_{\text{нач}}$ 100—102°, t_{max} 118—120°, после прохождения которого произошла диссоциация фосфата, вероятно, по следующей схеме:



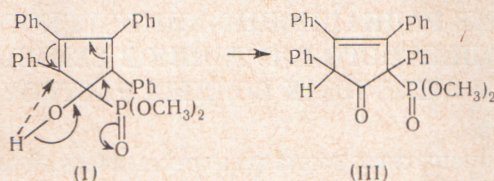
Определенный интерес представляло проследить поведение α -оксифосфоната при нагревании его без катализаторов. На термограмме наблюдается экзо-эффект с t_{max} 90—95°, переходящий в эндо-эффект с t_{min} 114—120°, и небольшой экзо-эффект при 183—186° ($t_{\text{нач}}$ 160—165°). Природа первого экзо-эффекта не выяснена: после его прохождения содержимое сосуда не изменилось. После прохождения эндо-эффекта из реакционной смеси были выделены тетрациклон и диметиловый эфир-2,3,4,5-тетрафенилциклопентен-3-он-1-фосфоновой-2 кислоты (III). Структура его установлена на основании и.к. спектра ($\nu_{\text{P-O-C}}$ 1035, 1070 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ 1260 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1756 cm^{-1}) и элементарного анализа

Найдено %: С 75,46; Н 5,62; F 6,53
 $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено %: С 75,30; Н 5,46; P 6,27

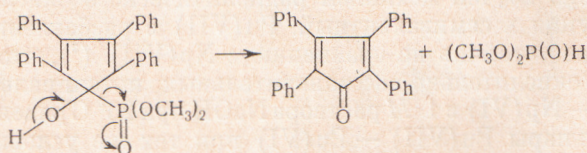
Т. пл. 192—194°. Образование его можно представить двумя путями: 1) сначала идет диссоциация α -оксифосфоната на исходные компоненты, а затем они вновь взаимодействуют, образуя продукт III; 2) при нагревании α -оксифосфонат внутримолекулярно изомеризуется в продукт III.

В пользу первого механизма свидетельствует присутствие в реакционной смеси тетрациклона. Против указывает тот факт, что, как сказано выше, взаимодействие диметилфосфористой кислоты с тетрациклином в отсутствие катализатора происходит при более высокой температуре. Очевидно, при нагревании диссоциация α -оксифосфоната и его изомеризация происходят одновременно. На термограммах оба процесса суммируются в один эндо-эффект.

Внутримолекулярная перегруппировка осуществляется, возможно, по следующей схеме:



Одновременно идет процесс диссоциации:



Из сказанного следует, что, вероятно, все процессы: образование α -оксифосфоната, его диссоциация, фосфонат-фосфатная перегруппировка и изомеризация его в продукт III представляют сложную равновесную систему.

Научно-исследовательский химический
институт им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
4 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. J. Gallagher, I. D. Jenkins, J. Chem. Soc., 1969, 2605. ² Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, М., 1963, стр. 190. ³ Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская, Г. А. Прыткова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2084. ⁴ А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Э. А. Ишмаева, Реакция присоединения фосфорсодержащих соединений с подвижным атомом водорода, В кн. Реакция и методы исследования органических соединений, М., 1968.