

УДК 547.241-341

ХИМИЯ

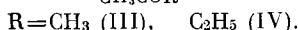
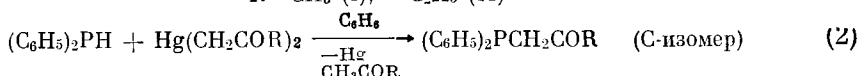
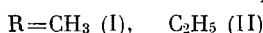
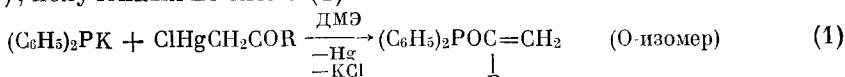
З. С. НОВИКОВА, Н. П. ГАЛИЦКОВА, Н. Ф. ЛУЦЕНКО

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ В β -КЕТОФОСФИНЫ

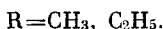
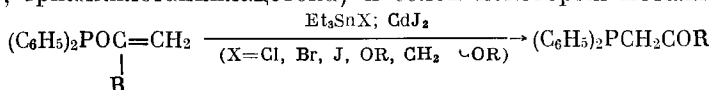
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 9 VIII 1971)

Ранее нами были изучены реакции фосфинов и хлорфосфинов с α -металлированными (Hg, Sn) карбонильными соединениями и разработаны методы синтеза замещенных виниловых эфиров фосфинистой кислоты и изомерных им β -кетофосфинов (¹⁻³).

В настоящей работе сообщается об открытой нами новой перегруппировке алкениловых эфиров дифенилфосфинистой кислоты в β -кетоалкилдифенилфосфины. Исследование проводилось на примере изопропенилового (I) и α -этилвинилового (II) эфиров дифенилфосфинистой кислоты и изомерных им дифенилацетенилфосфина (III) и 2-оксобутилдифенилфосфина (IV), полученных по схеме (1):



Как при перегонке, так и при нагревании (150—180°) чистых изомерных соединений I—IV их взаимного превращения не наблюдалось. Однако α -замещенные виниловые эфиры фосфинистой кислоты превращаются в изомерные β -кетофосфины в присутствии различных нуклеофильных оловоорганических соединений (триалкилгалогенстannoнов, триалкилалкокси-стannoнов, триалкилстannoлацетона) и солей некоторых металлов:



Контроль за ходом изомеризации, а также анализ полученных смесей изомеров и индивидуальных соединений проводились с помощью и.-к. и п.м.р. спектроскопии*, содержание изомеров устанавливалось интегрированием резонансных сигналов в спектрах п.м.р. Результаты исследования изомеризации приведены в табл. 1.

Изомеризация изопропенилдифенилфосфинита (I) в дифенилацетенилфосфин (III) в присутствии триалкилхлор- и бромстannoнов протекает крайне медленно. Значительно более активными в данной реакции оказались триалкилиодстannoны. Так, эквимолярное количество триэтилод-стannoна приводит к количественному превращению O-изомера в C-изомер (при 20° в течение 2 суток).

* И.-к. спектры сняты в тонком слое на двухлучевом спектрометре ИКС-22 (NaCl). Спектры п.м.р. 50% растворов соединений в бензоле, сняты на приборе РС-60 с рабочей частотой 60 Мгц при 20°; в качестве внутреннего эталона использовался гексаметилдисилоксан, химические сдвиги измерены в δ -шкале.

В процессе изомеризации в и.к. спектре реакционной смеси наблюдалось постепенное исчезновение поглощения в области 1640 см^{-1} , характерного для валентных колебаний двойной $\text{C}=\text{C}$ -связи винилоксигруппы, связанной с атомом фосфора, и появление поглощения в области 1700 см^{-1} , характерного для валентных колебаний карбонильной группы. По окончании реакции после перегонки в вакууме выделен чистый *S*-изомер — дифенил-

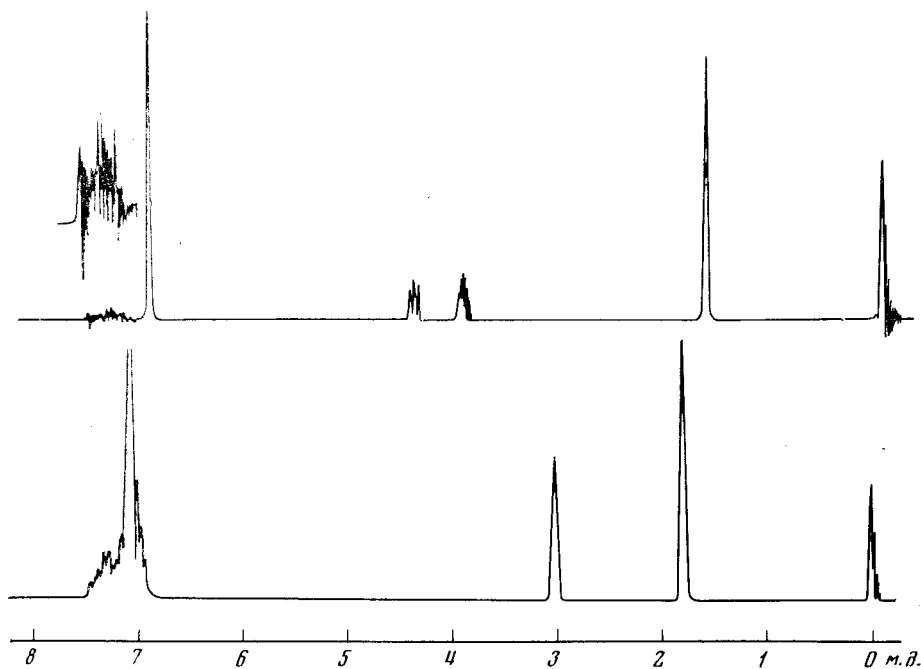
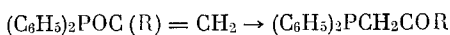


Рис. 1. Спектры п.м.р. изопропенилдифенилфосфинита (вверху) и дифенилацетонилфосфина

ацетонилфосфин (III), константы которого полностью совпали с константами этого соединения, полученного нами ранее по схеме (2), а также при взаимодействии дифенилхлорфосфина с триалкилстаннилацетоном⁽²⁾. Строение полученного дифенилацетонилфосфина подтверждено также данными п.м.р. спектроскопии. В спектре п.м.р. продукта реакции отсутствовали сигналы протонов изопропенильной группы у атома фосфора ($\delta_{\text{CH}_2} = 4,05\text{--}4,55$ м.д. и $\delta_{\text{CH}_3} = 1,78$ м.д.) исходного изопропенилдифенилфос-

Таблица 1



Изомеризующий реагент	Колич. реагента, мол. %	Т-ра реакции, °C	Продолж. реакции, сутки	R	Соотношение изомеров, %	
					O-изомер	S-изомер
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnJ}$	100	20	2	CH_3	—	100
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnJ}$	100	60—80	3 час.	CH_3	—	100
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnJ}$	5—10	20	30	CH_3	90	10
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCH}_3$	15	20	5	CH_3	40	60
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCH}_2\text{COCH}_3^*$	10	20	3	CH_3	80	20
CdI_2	10—15	60—80	5—6 час.	CH_3	—	100
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnJ}$	100	20	1	C_2H_5	75	25
CdI_2	10—15	60—80	5 час.	C_2H_5	—	100

* В растворе диметоксидана.

финита (рис. 1) и наблюдались сигналы протонов метиленовой группы, связанной с атомом фосфора ($\delta_{\text{CH}_2} = 3,05$ м.д.), и протонов метильной группы ($\delta_{\text{CH}_3} = 1,85$ м.д.) дифенилацетонилфосфина.

Повышение температуры реакции значительно ускоряет изомеризацию, превращение О-изомера в С-изомер проходит при $60-80^\circ$ в течение нескольких часов.

Уменьшение молярной доли триэтилодистаннана, напротив, значительно снижает скорость реакции. Сравнительно легко протекает изомериза-

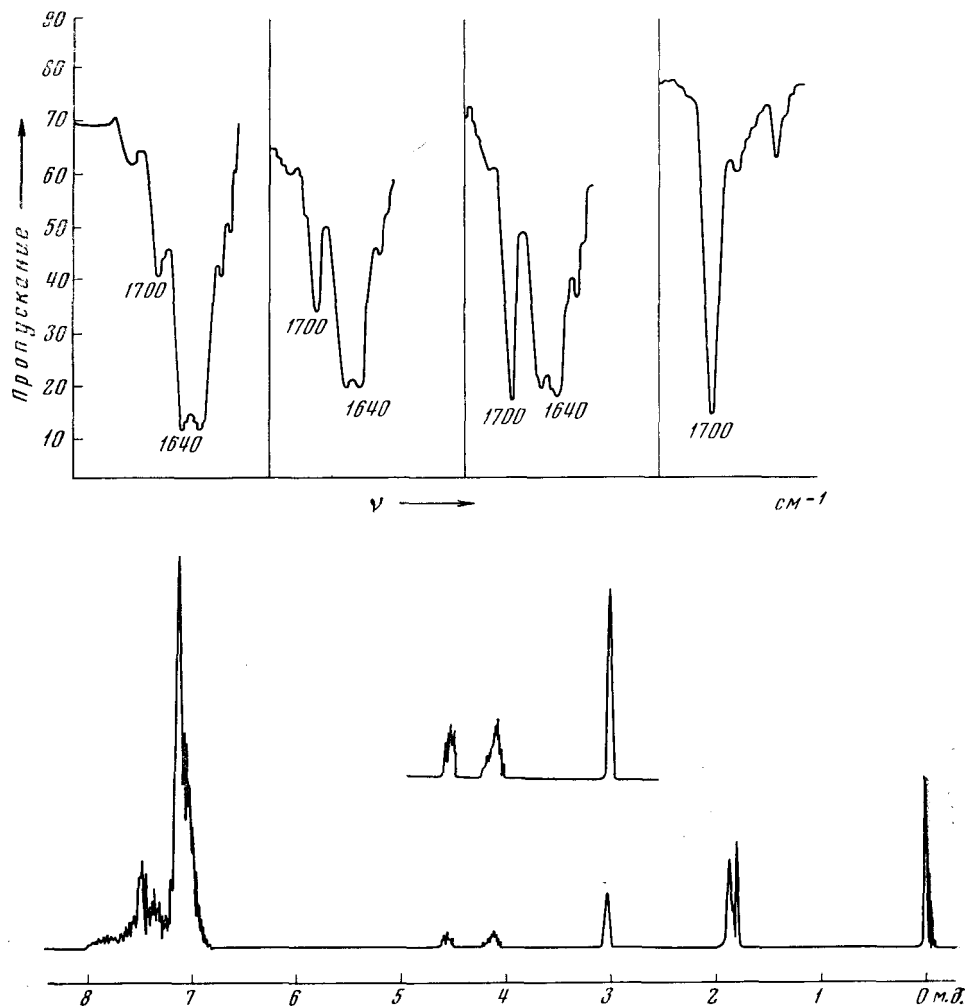


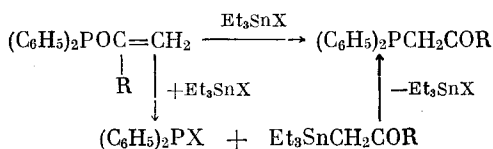
Рис. 2. И.-к. спектры и спектры п.м.р. реакционной смеси в ходе изомеризации I в III в присутствии иодистого кадмия

ция изопроненилдифенилфосфинита с более нуклеофильным триалкилалкоксистаннаном. Так, 10—15 мол. % триэтилметоксистаннана приводит к превращению О-изомера в С-изомер более чем на 50% при комнатной температуре в течение нескольких суток. Полученная смесь изомеров может быть разделена на индивидуальные вещества перегонкой в вакууме. Добавление триэтилстаннилацетона (10—15 мол. %) к изопроненилдифенилфосфиниту вызывает сильное разогревание и осмоление реакционной смеси. Для проведения изомеризации требуется разбавление реакционной смеси и охлаждение.

Наиболее удобным и эффективным реагентом, приводящим к изомеризации изопропенилдифенилфосфинита в дифенилацетонилфосфин, является иодистый кадмий. В то время как при комнатной температуре реакция проходит медленно, нагревание изопропенилдифенилфосфинита с 10—15 мол. % иодистого кадмия приводит к практически полному превращению О-изомера в дифенилацетонилфосфин (рис. 2).

α -Этилвиниловый эфир дифенилфосфинистой кислоты (II) также легко перегруппировывается в присутствии небольших количеств иодистого кадмия или эквимольного количества триэтилйодистаппана в соответствующий β -кетобутилдифенилфосфин (IV). Перегонкой в вакууме выделен чистый С-изомер — β -кетобутилдифенилфосфин, константы которого полностью совпали с полученными ранее данными (¹). Строение β -кетофосфина подтверждено также данными и.к. и п.м.р. спектроскопии. В и.к. спектре отсутствовало поглощение в области 1640 см⁻¹ и наблюдалось интенсивное поглощение в области 1700 см⁻¹. В спектре п.м.р. продукта реакции отсутствовали сигналы протонов винильной группы ($\delta_{\text{CH}_2} = 4,1—4,5$ м.д.) исходного α -этилвинилового эфира дифенилфосфинистой кислоты и имелись сигналы протонов метиленовой группы ($\delta_{\text{CH}_2} = 3,0$ м.д.) β -кетобутилдифенилфосфина.

Можно предположить, что перегруппировка алкениловых эфиров фосфинистой кислоты в изомерные β -кетофосфины в присутствии галогенидов триалкилолова протекает первоначально через стадию нуклеофильного замещения у атома фосфора с образованием дифенилгалогидфосфина и α -станнированного карбонильного соединения. Эти соединения затем реагируют без переноса реакционного центра с образованием β -кетофосфина, как это было нами показано ранее (^{2, 3}):



По-видимому, аналогичным образом протекает реакция и с иодистым кадмием.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Ф. Луценко, З. С. Новикова и др., ЖОХ, 41, 831 (1971). ² З. С. Новикова, М. В. Проскурнина и др., ЖОХ, 37, 2080 (1967). ³ З. С. Новикова, Е. А. Ефимова, И. Ф. Луценко, ЖОХ, 38, 2345 (1968).