

УДК 542.91 : 661.718.1

ХИМИЯ

Академик Б. А. АРБУЗОВ, Н. А. ПОЛЕЖАЕВА, В. С. ВИНОГРАДОВА

О СТРОЕНИИ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИМЕТИЛФОСФИТА С АЦЕТИЛ- И БЕНЗОИЛПАРАХИНОНОМ

Продолжая изучение взаимодействия триалкилфосфитов с α , β -непредельными карбонильными соединениями (¹⁻⁶), мы включили в круг нашего исследования *n*-хиноны, содержащие в боковой цепи карбонильную группу: бензоил-*n*-хинон и ацетил-*n*-хинон. В литературе не имеется данных о действии триалкилфосфитов или фосфинов на соединения такого типа.

Рамирец с сотрудниками показал, что триалкилфосфиты реагируют с незамещенными (^{7, 8}) и симметрично замещенными *n*-хинонами (^{9, 10}) с образованием соответствующих эфиров фосфорной кислоты. В. А. Кухтин и К. М. Орехова (¹¹) в продуктах присоединения некоторых триалкилфосфитов к *n*-бензохинону количественно определили гидроксильную группу, что свидетельствует об образовании продукта не с $P-O$ -, а с $P-C$ -связью. В работе (¹⁰) также констатируется образование продукта фенольного строения (выход 6—8%) при взаимодействии триэтилфосфита с *n*-хиноном. Косвенные доказательства образования промежуточного продукта биполярного строения при взаимодействии триалкилфосфитов с *n*-хиноном и 1,4-нафтахиноном приведены в работах Рамиреца с сотрудниками (^{8, 9}). Учитывая большую возможность делокализации отрицательного заряда в ионах, полученных из ацил-хинонов, можно было попытаться выделить эти промежуточные продукты (если они образуются) или зафиксировать их образование физическими методами.

Нами найдено, что бензоил-*n*-хинон (¹²) реагирует с триметилфосфитом в атмосфере сухого азота с образованием диметил-(*n*-метокси-*o*-бензоил)-фенилфосфата (I) с т. пл. 144—147° (из CCl_4).

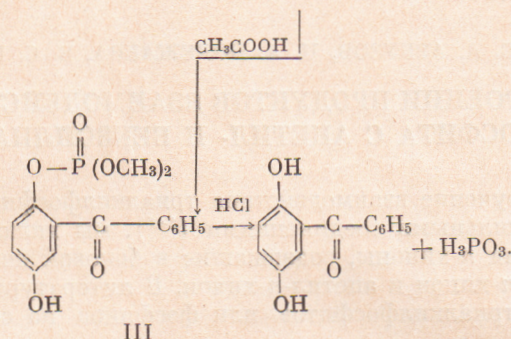
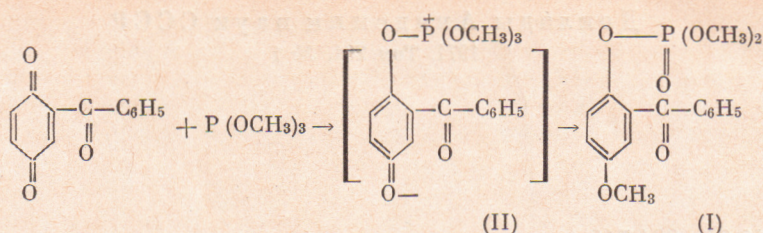
Найдено % : P 8,72; 8,69

$C_{16}H_{17}O_6P$. Вычислено % : P 9,26

Для завершения реакции требуется нагревание реакционной смеси в течение нескольких час. или продолжительное стояние при комнатной температуре. В и.-к. спектре I присутствуют полосы (ν , cm^{-1}): 1678 (с); 1590 (ср); 1470, 1455 (о.с.); 1385, 1323 (ср.); 1287; 1270, 1255 (о.с.); 1186, 1157 (ср); 1070, 1040 (о.с.); 978, 932, 835, 790 (ср); 771, 719 (с).

Образование фосфата I происходит через промежуточный биполярный ион II, что было доказано и.-к. и я.м.р. P^{31} -спектрами. При нагревании реакционной смеси (или при продолжительном стоянии при комнатной температуре) раствор, имеющий лилово-коричневое окрашивание, постепенно светлеет. Одновременно с этим в и.-к. спектре раствора происходит постепенное увеличение интенсивности полос $\nu(C=O)$ 1680 cm^{-1} и $\nu(P=O)$ 1280 cm^{-1} , соответствующих фосфату I. Я.м.р. P^{31} -спектр реакционной смеси, зафиксированный сразу после проведения реакции, обнаруживает $\delta P^{31} = -19$ м.д. *, что согласуется с биполярной структурой II.

* Химические сдвиги δP^{31} измерены относительно 85% H_3PO_4 .



Таким образом, при проведении этой реакции удалось непосредственно зафиксировать с помощью я.м.р. P^{31} -спектра образование неустойчивого биполярного иона II, который затем перегруппировывается в фосфат I.

На образование II в качестве промежуточного продукта указывают результаты реакции по присоединению триметилфосфита к бензоил-*n*-хинону в присутствии 1 моля уксусной кислоты. Единственным продуктом реакции в этом случае является диметил-(*n*-окси-*o*-бензоил)-фенилфосфат (III) с т.пл. 206,5—207° (из CH_3NO_2).

Найдено %: P 9,02; 8,98
 $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{P}$. Вычислено %: P 9,62

При омылении III получен бензоилгидрохинон и ортофосфорная кислота.

И.к. спектр III содержит следующие полосы (ν , см^{-1}): 1670 (о.с.); 1600, 1585 (ср); 1470 (о.с); 1384 (ср); 1323, 1270, 1238 (о.с.); 1184, 1150 (ср); 1060, 1040 (о.с); 870 (сл); 835, 780, 712 (ср), широкая полоса при 3250. Наличие в и.к. спектре III полосы поглощения $\nu\text{C}=\text{O}$ 1670 см^{-1} указывает на то, что карбонильная группа не принимает участия в образовании внутримолекулярной водородной связи, т. е. бензоильная группа находится в мета-положении к фенольному гидроксиду. Строение III однозначно определяет взаимное расположение метокси- и фосфон-группы в продукте I.

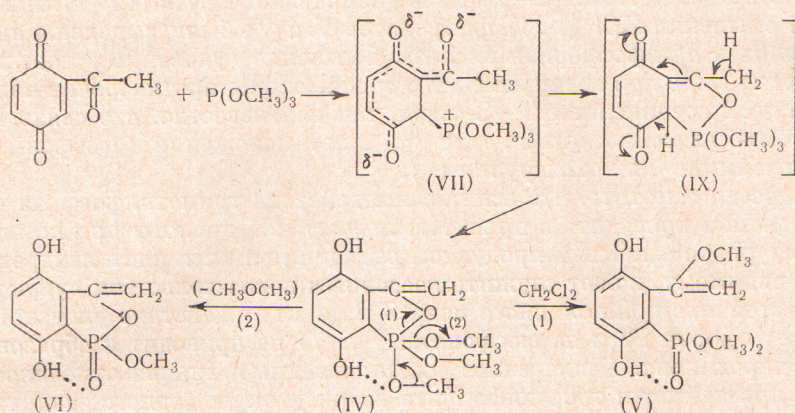
Иначе происходит взаимодействие ацетил-*n*-хинона (¹³) с триметилфосфитом. При низких температурах (−15, −18°) в атмосфере сухого азота происходит образование фосфорана IV с т. пл. 115—116° (заплавл. капилляр).

Найдено %: C 48,19; 48,26; H 5,38; 5,36; P 11,38; 11,40
 $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{P}$. Вычислено %: C 48,17; H 5,47; P 11,31

Строение фосфорана IV доказано данными элементарного анализа, и.к. и я.м.р. P^{31} -спектрами.

И.к. спектр IV содержит следующие полосы (ν , см^{-1}): 1600, 1500 (сл); 1488 (о.с); 1330 (ср); 1250 (с); 1190 (сл); 1140 (с); 1100, 1075, 1040 (о.с); 950 (ср); 817, 780 (с); 753, 700 (сл) и очень широкую полосу νOH , накладывающуюся на полосы νCH .

В данной реакции имеет место превращение системы с двумя карбонильными группами и двойной связью (IX) в замещенный гидрохинон (IV). Это превращение, по-видимому, аналогично диенофенольной перегруппировке (¹⁴). Фосфоран IV в чистом твердом виде устойчив при условии сохранения его в сухом боксе. В растворе хлористого метилена происходит очень быстрая изомеризация фосфорана IV в энольный эфир V.



Я.м.р. P^{31} -спектр свежеприготовленного раствора IV в хлористом метилене * содержит 2 пика: $\delta P^{31} = +38$ м.д., принадлежащий фосфорану IV, и $\delta P^{31} = -24$ м.д. — энольного эфира V. Через 10 мин. в спектре раствора остается только 1 пик: $\delta P^{31} = -24$ м.д. Очень быстрая перегруппировка фосфорана IV в эфир энольного строения подтверждается и.к. спектрами.

Если взаимодействие ацетил-*n*-хинона с триметилфосфитом проводить при низких температурах, а затем реакционную смесь оставить в растворе хлористого метилена на несколько час. при комнатной температуре, то единственным продуктом реакции будет энольный эфир V с т. пл. $118-121^\circ$.

Найдено %: P 11,25; 11,41

$C_{11}H_{15}O_6P$. Вычислено %: P 11,31

И.к. спектр V содержит следующие полосы (ν , cm^{-1}): 1655 (ср); 1600, 1585 (сл); 1500 (ср); 1470 (о.с.); 1330 (с); 1270, 1240, 1190, 1125, 1070, 1035 (о.с.); 905, 845, 810 (с); $\nu OH \sim 3200$ cm^{-1} — широкая, накладывающаяся на νCH .

В то время как в растворе хлористого метилена происходит изомеризация фосфорана IV в энольный эфир V, в других растворителях (хлороформ, ацетон, эфир, хлористый метилен + уксусная кислота) происходит превращение фосфорана в циклический эфир VI с т. пл. $226-228^\circ$ (с разл.).

Найдено %: C 47,66; 47,78; H 4,38; 4,33; P 13,49; 13,43.

$C_9H_9O_5P$. Вычислено %: C 47,37; H 3,97; P 13,59.

И.к. спектр VI содержит следующие полосы (ν , cm^{-1}): 1600 (сл); 1500, 1460, 1325 (ср); 1250, 1230, 1165 (о.с.); 1100 (ср); 1050 (о.с.); 917, 885, 842, 815 (с); 740 (сл.). ~ 3100 (широкая). Химический сдвиг по ядру фосфора эфира VI $\delta P^{31} = -30$ м.д.

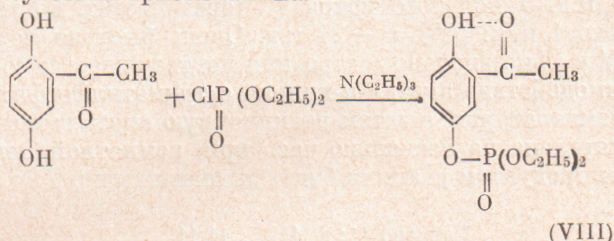
Наиболее гладко превращение фосфорана IV в циклический эфир VI происходит при действии уксусной кислоты в растворе хлористого метилена. Отщепление простого метилового эфира с замыканием цикла и образованием VI может происходить также при нагревании энольного эфира V в различных растворителях (CCl_4 , CH_3OH). Возможно, что отщеплению

* В других растворителях продукт плохо растворим.

метилового эфира от фосфорана IV способствует наличие в нем внутримолекулярной водородной связи. Об отщеплении простого метилового эфира от эфиров 4-х координированного фосфора сообщалось в работе (16). Перегруппировка фосфорана IV в энольный эфир V также, по-видимому, облегчается наличием в нем внутримолекулярной водородной связи. В зависимости от природы растворителя в фосфоране IV будет разрываться циклическая или ациклическая P—O-связь (направление реакции (1) или (2)).

При омылении HCl (1 : 1) фосфонатов V и VI были выделены ацетилгидрохинон и ортофосфорная кислота. Омыление указанных соединений происходит даже при кипячении их с водой. Это не противоречит наличию в указанных соединениях P—C-связи, так как известно, что связь P—Ag может легко гидролизываться, если в *o*- или *n*-положении к фосфон-группе находятся amino- или оксигруппа (15).

Интересно отметить, что если взаимодействие триметилфосфита с ацетил-*n*-хиноном проводить в присутствии уксусной кислоты при комнатной температуре, то основным продуктом реакции является ацетилгидрохинон. Это, по-видимому, может служить косвенным доказательством существования неустойчивого биполярного иона VII, так как действие уксусной кислоты на фосфоран IV и на фосфонаты V и VI не приводит к образованию ацетилгидрохинона. Аналогичное восстановление *n*-хинона отмечалось ранее (7) при действии триэтилфосфита в присутствии водного этанола. Диметилфосфористая кислота также восстанавливает ацетил-*n*-хинон до ацетилгидрохинона. Продукт фосфатного строения был получен нами при взаимодействии ацетилгидрохинона с хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты в присутствии триэтиламина.



Фосфат VIII представляет собой бесцветную жидкость с т. пл. 151—152° (5 · 10⁻³ мм), $n_D^{20} = 1,5062$; $d_4^{20} = 1,2214$. Его и.-к. спектр согласуется с предложенной структурой и содержит следующие полосы (ν , см⁻¹): 1650 с плечом 1625 (о.с.); 1590 (сл); 1485 (о.с.); 1435 (сп); 1375, 1325 (с); 1285, 1252, 1215 (о.с.); 1170, 1105 (сп); 1065, 1040, 980 (о.с.); 876, 795 (сп). Химический сдвиг по ядру фосфора VIII $\delta P^{31} = 0$.

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

Поступило
7 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева и др., ДАН, 173, 93 (1967).
- ² Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 228.
- ³ Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1109; 1970, 2543.
- ⁴ Б. А. Арбузов, Т. Д. Сорокина и др., ДАН, 171, 605, 1097 (1966).
- ⁵ Б. А. Арбузов, Т. Д. Сорокина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2727.
- ⁶ Б. А. Арбузов, Т. Д. Сорокина, В. С. Виноградова, ДАН, 177, 1337 (1967).
- ⁷ F. Ramires, S. Dershowitz, J. Org. Chem., 23, 778 (1958).
- ⁸ Ramires, S. B. Bhatia et al., J. Org. Chem., 33, 20 (1968).
- ⁹ F. Ramires, S. Dershowitz, J. Org. Chem., 22, 857 (1957); J. Am. Chem. Soc., 81, 587 (1959).
- ¹⁰ F. Ramires, E. H. Chen, S. Dershowitz, J. Am. Chem. Soc., 81, 4338 (1959).
- ¹¹ В. А. Кухтин, К. Орехова, ДАН, 124, 819 (1959).
- ¹² M. T. Bogert, H. P. Howells, J. Am. Chem. Soc., 52, 840 (1930).
- ¹³ Н. Н. Ворожцов-мл., В. П. Мамаев, Сборн. статей по общ. химии, 1, 535 (1953).
- ¹⁴ П. де Майо, В кн. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, 2, М., 1967, стр. 738.
- ¹⁵ L. Freedman, G. Doak, Chem. Rev., 57, 479 (1957).
- ¹⁶ N. Th. Thuong, Bull. Soc. chim. France, 1971, 928.