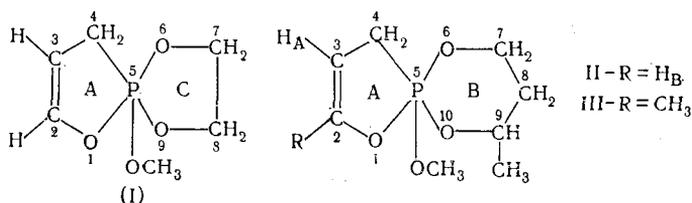


Академик Б. А. АРБУЗОВ, Ю. М. МАРЕЕВ, В. С. ВИНОГРАДОВА,
Ю. Ю. САМИТОВ

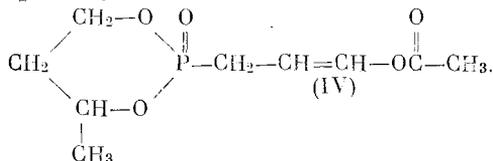
**СПИРОФОСФОРАНЫ НА ОСНОВЕ АКРОЛЕИНА И МЕТИЛОВЫХ
ЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ- И БУТИЛЕНГЛИКОЛЬ-1,3
ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ**

Продолжая исследование соединений фосфоранового типа, образующихся при взаимодействии триалкилфосфитов с α , β -непредельными карбонильными соединениями, мы изучили взаимодействие акролеина с некоторыми циклическими фосфитами. В простейшем случае присоединения триалкилфосфитов ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) к акролеину нами описаны циклические 5-членные непредельные фосфораны, содержащие $\text{O}-\text{P}-\text{C}$ -связь⁽¹⁾. Метилловые эфиры этиленгликоль- и бутиленгликоль-1,3 фосфористой кислоты реагируют с акролеином в отсутствие влаги в мягких условиях с образованием 1,6,9-триокса[(5-метоксип)-5-фосфаспиро-(4,4)]пиперина-2 (I) и 1,6,10-триокса-9-метил[(5-метокси)-5-фосфаспиро-(4,5)]децена-2 (II) соответственно.



Образование пентавалентных соединений подтверждают данные спектров я.м.р. и и.к. спектров. Следует отметить большое сходство и.к. спектров I и II со спектром 2,2,2-триметокси- Δ^4 -оксафосфоленана⁽¹⁾. В них отсутствуют полосы $\nu(\text{P}=\text{O})$, имеются полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1627 см^{-1} . Химический сдвиг ядра фосфора для I $\delta P^{31} = +2,0^*$, для II $\delta P^{31} = +18 \text{ мд}$.

Изучение химических свойств показало, что I и II легко гидролизуются на воздухе, устойчивы термически настолько, что могут быть перегнаны в высоком вакууме без разложения. При действии уксусного ангидрида на II в растворе эфира получен енолацетат IV



Аналогичный порядок раскрытия цикла А наблюдался нами ранее^(1, 2). Spiрофосфораны I и II представляют интерес с точки зрения геометрии их молекул. Особенно в этом отношении интересен фосфоран II, в молекуле которого имеются хиральный углеродный атом и асимметрично замещенный атом фосфора. Исходный метиловый эфир бутиленгликоль-1,3 фосфористой кислоты представлял собой смесь двух стереоизомеров⁽³⁾.

Спектр я.м.р. H¹ II имеет ряд сходных черт с описанным ранее спектром 2,2,2-триметокси- Δ^4 -оксафосфоленана (IV)⁽¹⁾. Spiрофосфорановую

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

структуру II доказывают следующие резонансные полосы: при комнатной температуре протоны группы 4—СН₂, так же как и в IV, показывают дублет мультиплетов при $\delta = 2,30$, (${}^2J_{\text{PC}_2} = 18$ гц), СН₃О-группа при фосфоре резонирует в виде дублета $\delta = 3,55$ м.д. (${}^3J_{\text{POCH}_3} = 12$ гц), этиленовые протоны цикла А проявляются как дублеты сложных мультиплетов: $\delta_{\text{H}_A} = 4,74$ (${}^3J_{\text{PH}_A} = 45,5$ гц) и $\delta_{\text{H}_B} = 6,50$ м.д. (${}^3J_{\text{PH}_B} = 25$ гц). Протоны

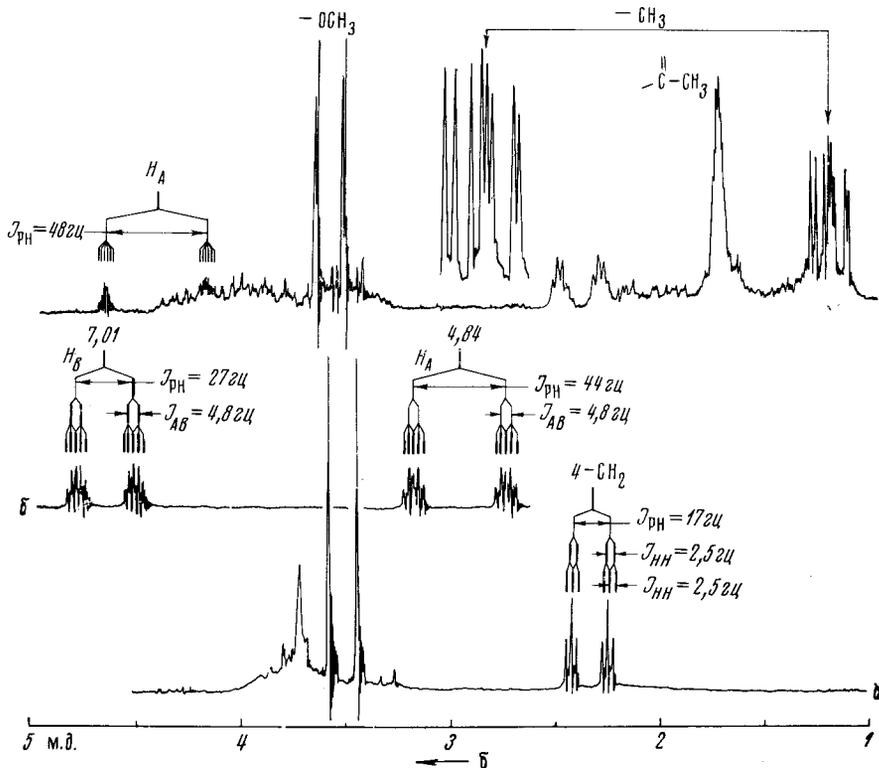


Рис. 1. Спектры я.м.р. H^1 : 1,6,10-триокса-2,9-диметил-[(5-метокси)-5-фосфаспиро-(4,5)]-децена-2(III) (а), 1,6,9-триокса[(5-метокси)-5-фосфаспиро-(4,4)]нонена-2(I) (б) на частоте 100 МГц (прибор НА-100D «Вариан») при температуре 23° С. Образцы представляли собой 10 об.% растворы в CCl_4 , тетраметилсилан — внутренний стандарт

цикла В показывают все характерные признаки стабильной кресловидной конформации цикла и вицинального и дальнего расщепления линий под влиянием момента ядра фосфора. Протоны группы 8—СН₂ приводят к сложному мультиплету в интервале $\delta = 1,1 \div 1,8$ м.д., —7—СН₂- и 9—СН-групп к полосе линий в интервале $\delta = 3,3 \div 4,25$ м.д. Протоны СН₃-группы у 9—С показывают резонансную полосу из восьми линий (две линии слились в один пик), что свидетельствует о наличии двух изомеров. Детальный анализ спектра я.м.р. H^1 II в связи с возможностью наличия стереоизомеров, результаты исследования зависимости спектра п.м.р. от температуры и данные двойного тотального я.м.д.р. эксперимента вида $\text{H}^1 - \{\text{P}^{31}\}$ приводятся нами в сообщении (4). Поскольку наличие аналогичных стереоизомеров проявляется в спектре п.м.р. III (5), последний был синтезирован нами с целью более детального изучения строения методом я.м.р. спектроскопии при большей частоте и лучшем разрешении. Полученный нами 1,6,10-триокса-2,9-диметил[(5-метокси)-5-фосфаспиро-(4,5)]децен-2 (III) т. кип. 73—74° (10 мм⁻³), n_D^{20} 1,4745, d_4^{20} 1,1707 несколько отличался по константам от III, описанного в работе (5). Химический сдвиг ядра фосфора III $\delta\text{P}^{31} + 18$ м.д. Под действием уксусной кислоты III превращается в 4-(бутиленгликоль-1,3-фосфон)-бутанон-2 с размыканием цикла А по Р—О-связи.

Спектр я.м.р. H^1 спиروفосфорана III приведен на рис. 1а, из рассмотрения которого видно, что в своих основных чертах он подобен спектру соединения II. Замещение водорода H_B метильной группой во II привело к исчезновению дублета $\delta_{\text{H}} = 6,50$, по возникновению линии $\delta 1,74$ м.д. со сложной неразрешенной мультиплетностью. Последняя обусловлена как дальним спин-спиновым взаимодействием с фосфором и различным химическим сдвигом в двух стереоизомерах, так и спиновым взаимодействием с H_A . В отличие от II здесь линии дублета метоксила удвоены. Это свидетельствует о том, что в этом соединении химические сдвиги обоих изомеров не совпадают, как это имеет место во II. Обращает на себя особое внимание то, что резонанс метильных протонов диоксафосфоринанового цикла состоит из восьми четко разрешенных линий ($\delta_{\text{cp}} 1,21$ м.д.).

В спектре п.м.р. ($\nu_0 = 40$ МГц) соединения III, ранее описанном в работе (5), вместо восьми линий был получен один уширенный пик. Между тем тонкая структура этой полосы, детальный анализ которой проведен в (4), свидетельствует об особенностях соединения III: 1) о наличии двух стереоизомеров в соотношении 57:43%; 2) в наблюдаемых стереоизомерах конфигурация тригональной бипирамиды связей у фосфора различна, но пространственное положение метила у 9—С подобно; 3) об отсутствии псевдобрращения связей у фосфора при комнатной температуре.

О последней особенности также наглядно говорит вид дублета мультиплета $\delta 2,38$ м.д., принадлежащего 4— CH_2 -группе.

Спектр п.м.р. спиروفосфорана I, как видно из рис. 1б, содержит все те мультиплеты, которые типичны для протонов цикла А с ненасыщенной связью в спиروفосфорановой структуре, а протоны диоксафосфоранового цикла С приводят к уширенной линии $\delta 3,71$ м.д. В отличие от спектров п.м.р. II и III, в спектре I 4— CH_2 протоны резонируют в виде дублета триплетов $\delta_{\text{cp}} 2,35$ м.д., что является аналитическим признаком наличия псевдобрращения связей у фосфора при комнатной температуре.

Реакции проводили при исключении влаги (бокс над P_2O_5) при перемешивании магнитной мешалкой. При получении фосфоранов I, II, III исходные реагенты сливали с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала $+25^\circ$. Перегонки проводили в атмосфере сухого N_2 .

Взаимодействие метилового эфира этиленгликольфосфористой кислоты с акролеином. К 24,4 г метилового эфира этиленгликольфосфористой кислоты (6) в 50 мл абсолютного эфира прибавили 11,2 г акролеина. Через 2 суток после удаления эфира перегонкой выделены: 1) метиловый эфир этиленгликольфосфористой кислоты: т. кип. $27-42^\circ$ (10^{-3} мм); $n_D^{20} 1,4452$; $d_4^{20} 1,2052$; 4,2 г; 2) 1,6,9-триокса [(5-метокси)-5-фосфаспиро-(4,4)]пентан-2 (I): т. кип. $55-56^\circ$ (10^{-3} мм) $n_D^{20} 1,4820$, $d_4^{20} 1,3016$, 6,8 г (26,5% теоретического количества).

И.-к. (ν , cm^{-1}): 1627ср., 1235сл., 1200с., 1190ср., 1120 ср., 1100с., 1050—1080о.с., 956, 872, 798, 762ср., 698с.

Найдено %: P 17,48; $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено %: P 17,41

Взаимодействие метилового эфира бутиленгликоль-1,3-фосфористой кислоты с акролеином. К 20,5 г метилового эфира бутиленгликоль-1,3-фосфористой кислоты (6) прибавляли 7,65 г акролеина. Через сутки перегонкой выделены: 1) метиловый эфир бутиленгликоль-1,3-фосфористой кислоты: т. кип. $29-49^\circ$ (10^{-3} мм); $n_D^{20} 1,4490$; $d_4^{20} 1,1149$; 3,75 г; 2) 1,6,10-триокса-9-метил[(5-метокси)-5-фосфаспиро-(4,5)]децен-2 (II): т. кип. $61-62^\circ$ (10^{-3} мм); $n_D^{20} 1,4780$; $d_4^{20} 1,2041$; 5,1 г.

Найдено %: P 14,97; $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено %: P 15,04

И.-к. (ν , cm^{-1}): 1627ср., 1235, 1245сл., 1205с., 1187, 1160ср., 1120с., 1080о.с., 1000с., 970ср., 900, 870, 860, 778, 765, 710сл. Полученные спиро-

фосфораны I и II представляют собой густые бесцветные жидкости, которые при хранении в запаянной ампуле постепенно превращаются в желтоватую стекловидную массу. В большом количестве аналогичная густая масса остается в перегонной колбе при перегонке реакционных смесей. I и II хорошо сохраняются в растворе CS_2 .

Взаимодействие 1,6,10-триокса-9-метил[(5-метокси)-5-фосфаспиро-(4,5)]децена-2 (II) с уксусным ангидридом. 8 г уксусного ангидрида прибавляли к II (в 20 мл абс. эфира), полученному при взаимодействии 4,4 г акролена и 11,2 г метилового эфира бутиленгликоль-1,3-фосфористой кислоты без перегонки. Отмечено разогревание реакционной смеси на 5° . Окончание реакции контролировали по п.-к. спектру. Через 16 суток перегонкой выделены: 1) т. кип. $30-35^\circ$ (10^{-3} мм); n_D^{20} 1,4475; d_4^{20} 1,1144; 2,6 г — метиловый эфир бутиленгликоль-1,3-фосфористой кислоты с примесью уксусного ангидрида (п.-к. спектр); 2) т. кип. $150-151^\circ$ (10^{-3} мм); n_D^{20} 1,4685; d_4^{20} 1,2053; 7,6 г — енолацетат- β -(бутиленгликоль-1,3-фосфон)-пропионового альдегида

Найдено %: P 13,24; $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_5\text{O}$. Вычислено %: P 13,25

MR найдено 54,01; вычислено 53,67

И.-к. (ν , cm^{-1}): 1750, 1735о.с., 1672сл., 1275—1225о.с., 1165ср., 1080, 1045, 1000о.с., 960, 980с., 940, 950ср., 865, 835, 815сл. Из ловушки с жидким N_2 выделен метилацетат: т. кип. $52-54^\circ$, n_D^{20} 1,3640, d_4^{20} 0,9221; 1,5 г (?).

Взаимодействие метилового эфира бутиленгликоль-1,3-фосфористой кислоты с метилвинилкетонем. К 15 г метилового эфира бутиленгликоль-1,3-фосфористой кислоты прибавляли 7 г метилвинилкетона. Через 6 суток перегонкой выделены: 1) т. кип. $30-52^\circ$ (10^{-3} мм); n_D^{20} 1,4490, d_4^{20} 1,1180, 4,2 г — метиловый эфир бутиленгликоль-1,3-фосфористой кислоты; 2) т. кип. $73-74^\circ$ (10^{-3} мм), n_D^{20} 1,4745, d_4^{20} 1,1707, 6,1 г 1,6,10-триокса-2,9-диметил[(5-метокси)-5-фосфаспиро-(4,5)]децен-2 (III) (27,7% теоретического количества)

Найдено %: P 14,27; $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено %: P 14,09

И.-к. (ν , cm^{-1}): 1668с., 1447ср., 1383, 1320с., 1252, 1238ср., 1192с., 1163ср., 1130с., 1115, 1080о.с., 1038ср., 995, 995с., 902, 850сл.

Взаимодействие 1,6,10-триокса-2,9-диметил[(5-метокси)-5-фосфаспиро-(4,5)]децена-2 (III) с уксусной кислотой. К 5,2 г III прибавляли 1,42 г ледяной уксусной кислоты. Наблюдалось повышение температуры до 100° . Через 2 суток перегонкой выделен 4-(бутиленгликоль-1,3-фосфон)-бутанон-2: т. кип. $158-159^\circ$ (10^{-3} мм), n_D^{20} 1,4605; d_4^{20} 1,1807 — 3,1 г (48,69% теоретич.) $\delta_{\text{P}^{31}} = -28,0$ м.д.

И.-к. (ν , cm^{-1}): 1730, 1715, 1250, 1230о.с., 1180сл., 1160ср., 1080, 1040, 993о.с., 975, 930, 900с., 860сл. 810ср.

Найдено %: C 14,91; $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено %: P 15,04

MR найдено 47,83; вычислено 47,82.

Из ловушки с жидким N_2 выделен метилацетат: т. кип. $57-59^\circ$; n_D^{20} 1,3610; d_4^{20} 0,9345 (?); 0,8 г.

Авторы благодарят Л. И. Гольдфарба за снятие спектров я.м.р. P^{31} .

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

Получило
28 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов, О. Д. Золова и др., ДАН, 137, 335 (1967). ² Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2281. ³ C. L. Vodkin, P. Simpson, J. Chem. Soc. B, 1971, 1136. ⁴ Б. А. Арбузов, Ю. Ю. Самитов и др., ДАН, 205, № 6 (1972). ⁵ А. Х. Вознесенская, Н. А. Разумова, А. А. Петров, Журн. общ. хим., 39, 1033 (1969). ⁶ А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 770, 779. ⁷ А. Вайсбергер, Э. Проскауэр и др., Органические растворители, М. 1958, стр. 143.