

УДК 547.879

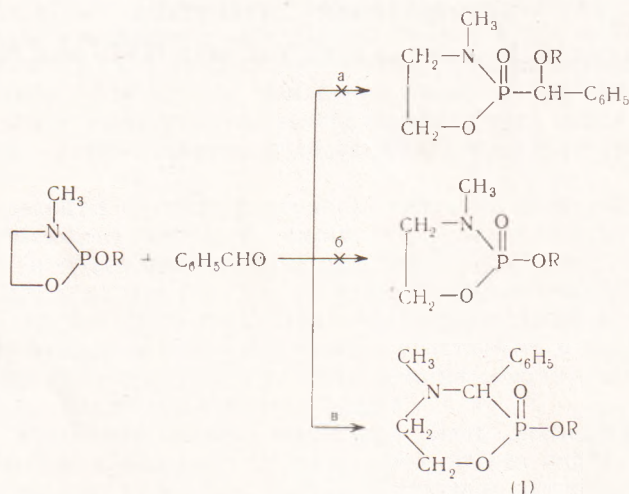
ХИМИЯ

М. А. ПУДОВИК, Ю. Ю. САМИТОВ, Л. К. КИБАРДИНА,
член-корреспондент АН СССР А. Н. ПУДОВИК

О РЕАКЦИИ 1,3,2-ОКСААЗАФОСФОЛАНОВ С БЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

Взаимодействие производных трехвалентного фосфора с альдегидами ароматического ряда рассматривается в нескольких работах. При реакции триалкилфосфитов с ароматическими альдегидами с небольшими выходами получают производные фосфоновых кислот (¹, ²). *o-n*-Нитробензальдегиды при реакции с триалкилфосфитами образуют фосфораны, причем, как правило, получается смесь двух диастереомеров (³). Взаимодействие бензальдегида с полными амидами фосфористой кислоты приводит к окислению последних и образованию соответствующих амидофосфатов (⁴). Амиды диалкилфосфористых кислот, как было показано Евдаковым (⁵), реагируют с бензальдегидом с внедрением последнего по связи азот — фосфор.

Реакции циклических амидофосфитов, содержащих азот в цикле, до настоящего времени не исследовались. Нами было изучено взаимодействие некоторых 2-алкокси-*N*-метил-1,3,2-оксаазафосфоланов с бензальдегидом. Реакции протекают с выделением тепла, выходы продуктов составляют 30—40%. В соответствии с приведенными выше литературными данными можно было предположить возможность протекания реакций по трем различным направлениям



Направления а и б предполагают первоначальную атаку нуклеофильного атома фосфора оксаазафосфолана на углерод карбонильной группы с образованием биполярного иона с последующей миграцией алкильного радикала алкоксильной группы (направление а) или с присоединением второй молекулы бензальдегида, образованием промежуточного пентаковалентного соединения и распадом последнего до амидофосфата (б). Третье направление предполагает первоначальную атаку на углерод карбонильной группы одного из нуклеофильных центров и приводит к расширению оксаазафосфоланового цикла до оксаазафосфоринанового.

На основании данных элементарного анализа, молекулярного веса, и.к. спектров и спектров я.м.р. H^1 и я.м.д.р. $H^1 - \{P^{31}\}$ мы пришли к выводу, что продукты реакции представляют собой 2-алкокси-2-оксо-3-фенил-4-метил-1,4,2-оксаазафосфоринаны (см. рис. 1).

2-Изопропокси-2-оксо-3-фенил-4-метил-1,4,2-оксаазафосфоринан (I) представляет собой вязкую бесцветную жидкость с т. кип. 131° ($1-10^{-3}$ мм), n_D^{20} 1,5212; d_4^{20} 1,1390.

Найдено %: С 58,37; Н 7,68; N 5,10; Р 11,22
 $C_{13}H_{21}NO_3P$. Вычислено %: С 58,04; Н 7,49; N 5,20; Р 11,52

В его и.к. спектре имеется интенсивная полоса поглощения фосфорильной группы в виде дублета с максимумами $1260, 1276 \text{ см}^{-1}$ и полоса 1010 см^{-1} , относящаяся к группе $P=O-C$. Наличие фенильного ядра обнаруживается набором полос $1500-1600$ (колебания кольца) и $3030-3100 \text{ см}^{-1}$ (ν_{C-H}). Следует отметить, что полученные циклические фосфонаты — соединения гигроскопические. При вынесении на воздух в их и.к. спектрах появляется широкая полоса поглощения гидроксильной группы 3470 см^{-1} . Поэтому все операции проводили в атмосфере сухого

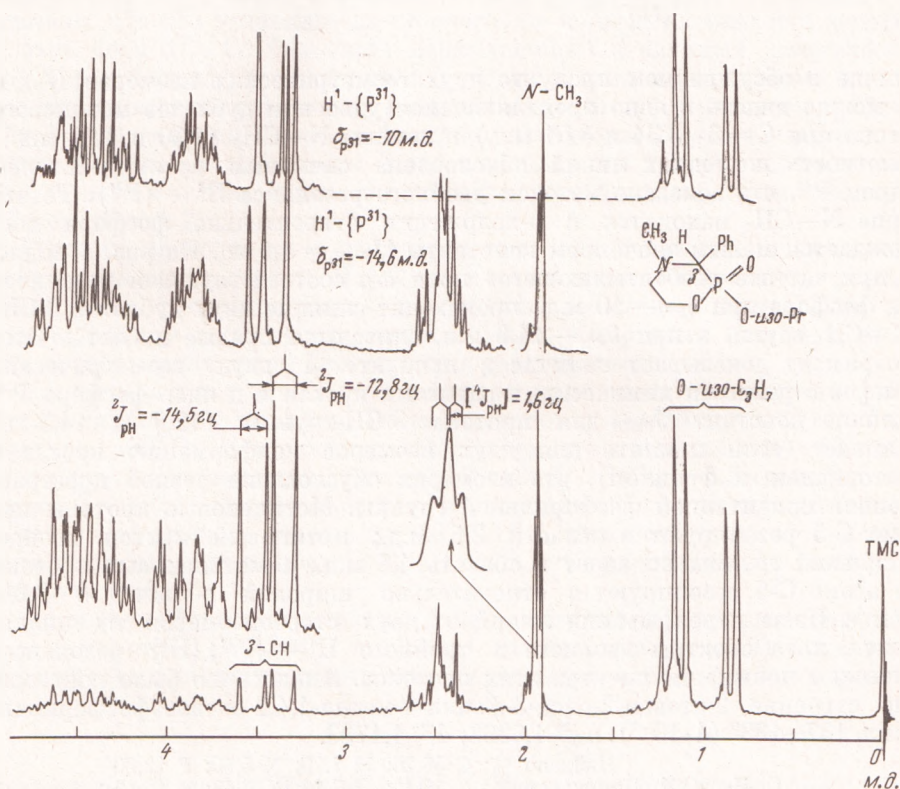
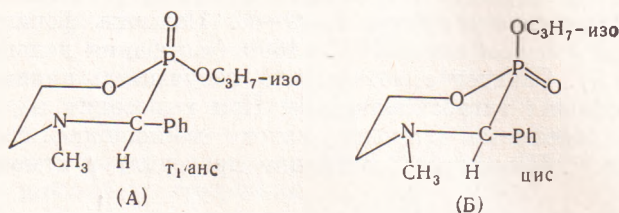


Рис. 1. Спектры я.м.р. H^1 и тотального $H^1 - \{P^{31}\}$ 2-изопропокси-2-оксо-3-фенил-4-метил-1,4,2-оксаазафосфолана; $\nu_0 = 100 \text{ Мгц}$

аргона. Определение молекулярного веса эбулескопическим методом в бензоле дает величину 267 (теоретически вычисленная 269).

На рис. 1 приведен спектр я.м.р. протонов I при 100 Мгц за исключением линий фенильного радикала. Из-за относительной сложности спектра приписание линий проводилось опираясь на гетероядерный $H^1 - \{P^{31}\}$ тотальный двойной резонанс при частотном сканировании протонного спектра. Характерная особенность спектра — удвоение почти всех линий химического сдвига протонов и ядра фосфора. Метильные протоны изопропоксильной группы проявляются в виде двух дублетов

при $\delta_1 = 0,85$ и $\delta_2 = 1,13$ м.д. Расстояние между этими дублетами ($\Delta\nu = 28,2$ гц) не инвариантно к резонансной частоте (при $\nu_0 = 60$ Мгц $\Delta\nu = 16,8$ гц). Таким образом, наблюдаемое удвоение линий не является спин-спиновым расщеплением под действием спинового момента ядра фосфора P^{31} , а есть следствие диастереотопности метилов изопропоксильной группы из-за асимметричности четырехкоординированного фосфора или атома углерода ($C=3$). Возможное объяснение, что дублет $\delta_1 = 0,85$ м.д. принадлежит изопропильной группе одного конфигурационного изомера (А), а дублет $\delta_2 = 1,13$ м.д. другого изомера (Б) отвергается последующим изучением соединений подобного ряда:



Наличие в обсуждаемом продукте двух геометрических изомеров (А) и (Б) можно видеть в явно проявляющемся удвоении дублетов метинового протона при $C=3$ (3,34 и 3,51 м.д.) и группы $N-CH_3$ (1,90 и 1,92 м.д.). Дублетность последних линий обусловлена спиновым взаимодействием с ядром P^{31} , что доказано методом двойного резонанса $H^1 - \{P^{31}\}$. То что группа $N-CH_3$ находится в β -положении относительно фосфора подтверждается малым значением константы $^4J_{P-H} = 1,6$ гц. Из рис. 1 видно, что при частоте «взбалтывающего» поля ω_2 , соответствующей резонансу ядра фосфора при $\delta_{P^{31}} = 10$ м.д., происходит слияние двух дублетов $3-CH$ и $N-CH_3$ -групп, а при $\delta_{P^{31}} = 14,6$ м.д. сливаются правые дублеты. Этот эксперимент доказывает наличие в продукте I двух геометрических изомеров с разными химическими сдвигами протонов и ядер фосфора P^{31} . Различие констант $^2J_{P-H}$ для протона $3-CH$ -группы (12,8 и 14,5 гц) указывает (если принять для двух изомеров конформацию кресла с экваториальным фенилом), что изомерия обусловлена разной пространственной ориентацией фосфорильной группы. Метиленовые протоны при атоме $C-5$ резонируют в области 2,5 м.д.; метиновый протон изопропоксильной группы попадает в область 4,5 м.д., а метиленовые протоны при атоме $C-6$ резонируют в относительно широкой области δ 3,6—4,8 м.д. Из-за перекрытия линий от двух стереоизомеров их анализ сложен, хотя спектры двойного и тройного $H^1 - \{P^{31}\} \{H^1\}$ резонансов облегчают понимание спектра этих протонов. Аналогично было подтверждено строение 2-этоксифосфоринана, т. кип. $137-138^\circ$ ($4 \cdot 10^{-3}$), $n_D^{20} 1,5268$; $d_4^{20} 1,1733$.

Найдено %: C 56,26; H 7,20; N 5,50; P 12,00
 $C_{12}H_{18}NO_3P$. Вычислено %: C 56,46; H 7,10; N 5,48; P 12,13

Таким образом, нами показано, что оксаазафосфоланы реагируют с бензальдегидом с внедрением последнего по $P-N$ -связи и расширением оксаазафосфоланового цикла до оксаазафосфоринанового, причем образуется смесь двух изомеров. Аналогично реагируют с оксаазафосфоланами и некоторые замещенные бензальдегиды.

Институт органической и физической химии
 им. А. Е. Арбузова
 Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
 9 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Абрамов, ДАН, **95**, 995 (1954). ² Б. А. Арбузов, В. М. Зароастрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1030. ³ F. Ramirez, S. B. Bhatia, C. P. Smith, Tetrahedron, **23**, 206 (1967). ⁴ V. Mark, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1884 (1963). ⁵ В. П. Евдаков, Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, ДАН, **162**, 573 (1965).