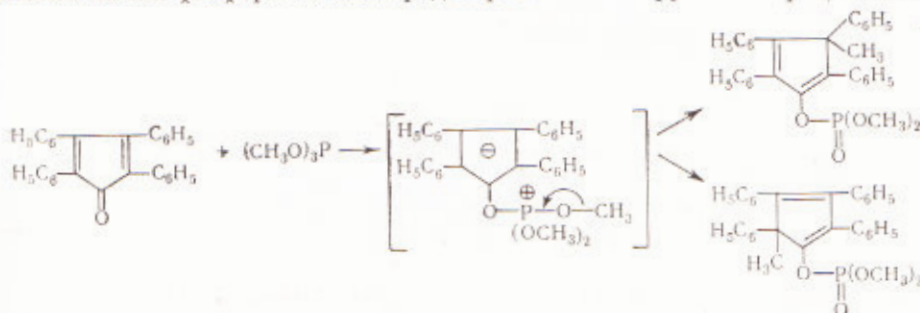


Академик Б. А. АРБУЗОВ, А. В. ФУЖЕНКОВА,
А. Ф. ЗИНКОВСКИЙ, Л. Я. САВЧЕНКО

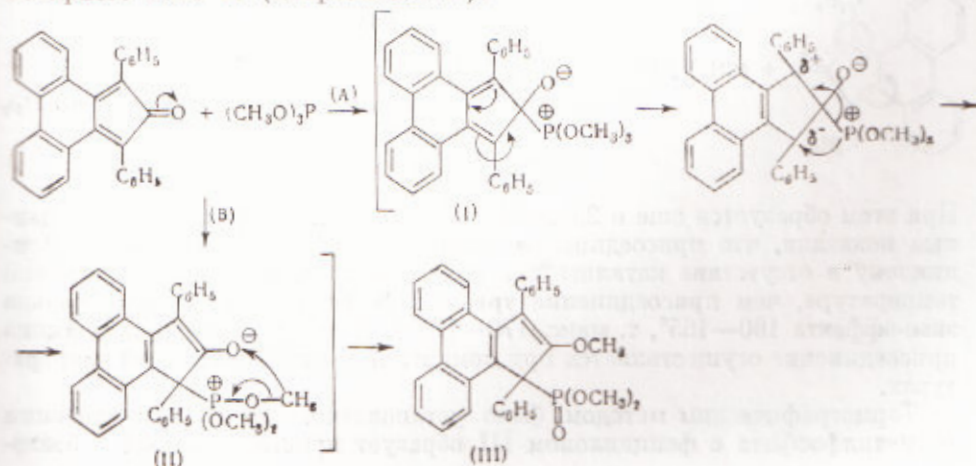
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИМЕТИЛФОСФИТА И ДИМЕТИЛФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ С ФЕНЦИКЛОНОМ

Изучение взаимодействия триметилфосфита с тетрациклоном, проведенное нами с термографическим контролем, независимо от (1, 2), показало, что реакция идет по схеме перегруппировки Арбузова с нуклеофильной атакой атома фосфора на кислород карбонильной группы тетрациклона:

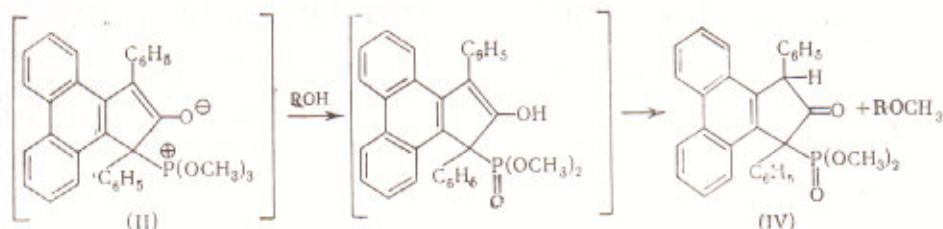


Результаты изучения взаимодействия триметилфосфита и диметилфосфористой кислоты с тетрациклоном будут изложены в отдельном сообщении.

В настоящей статье приводятся данные по изучению присоединения триметилфосфита к фенциклолу. Термографирование показало, что взаимодействие триметилфосфита с фенциклолом происходит при более высокой температуре, чем с тетрациклоном (температура начала экзо-эффекта 58—62°, т. макс. 85—90°). Полученные нами данные показали, что взаимодействие триметилфосфита с фенциклолом происходит также по схеме арбузовской перегруппировки, но не путем нуклеофильной атаки на карбонильный кислород, как в случае тетрациклона, а путем нуклеофильной атаки либо на углеродный атом карбонильной группы с последующей перегруппировкой образовавшегося биполярного иона (I) в биполярный ион (II), который далее изомеризуется в конечный продукт (III) — диметилэфир 2-метокси-1,3-дифенил-4,5 (O,O'-бифенилеп)-циклопентадиен-2,4-ил-фосфоновой кислоты (направление А), либо сразу атакуется соседний с карбонильной группой (5) углеродный атом с образованием биполярного иона II (направление Б):

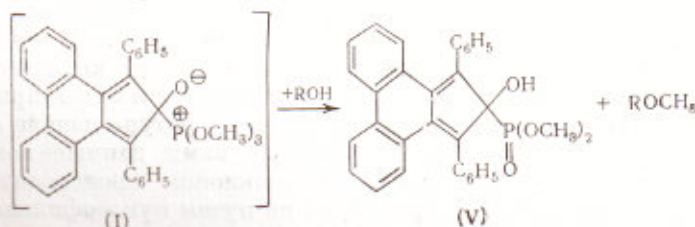


В и.к. спектре продукта реакции III (т. пл. 206—207°) имеются полосы ν_{P-O-C} 1040—1058 см^{-1} , $\nu_{P=O}$ 1252 см^{-1} , $\nu_{C=C}$ 1625 см^{-1} . Доказательством образования биполярного иона II служит получение диметилового эфира 1,3-дифенил-4,5-(*O,O'*-бифенилен)-циклопентен-4-он-2-фосфоновой кислоты (IV) (т. пл. 235—237°, в и.к. спектре (см^{-1}): ν_{P-O-C} 1035—1050, $\nu_{P=O}$ 1270, $\nu_{C=O}$ 1760) при проведении реакции в присутствии протонодонорных реагентов: уксусной кислоты и метилового спирта:



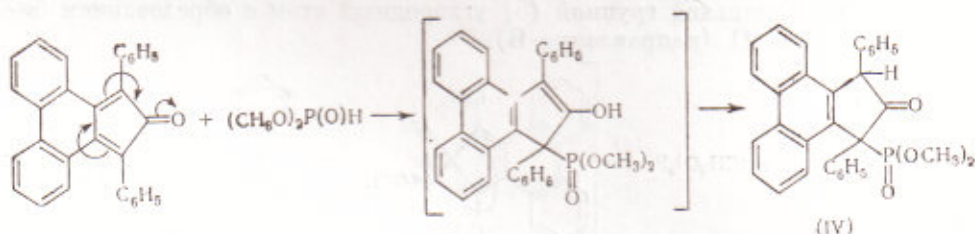
Этот же продукт получается при омылении продукта III нагреванием с разбавленной 1:1 HCl.

Возможно, что реакция триметилфосфита с фенциклоном идет только через образование биполярного иона II, так как при проведении реакции в присутствии протон-донорных реагентов не удалось обнаружить образования диметилового эфира 1-окси-2,5-дифенил-3,4-(*O,O'*-бифенилен)-циклопентадиен-2,4-фосфоновой кислоты V, который должен был бы образоваться из биполярного иона I:



При проведении реакции триметилфосфита с фенциклоном в присутствии метилового спирта, кроме продукта IV, образуется 2,5-дегидрофенциклон (т. пл. 312—314°, в и.к. спектре $\nu_{C=O}$ 1760 см^{-1}) (3, 4).

Продукт IV был получен также встречным синтезом путем присоединения диметилфосфористой кислоты к фенциклому:



При этом образуется еще и 2,5-дигидрофенциклон. Термографические данные показали, что присоединение диметилфосфористой кислоты к фенциклому в отсутствие катализатора идет при значительно более высокой температуре, чем присоединение триметилфосфита (температура начала экзо-эффекта 160—165°, т. макс. 170—174°). В присутствии триэтиламина присоединение осуществляется при комнатной и ниже комнатной температурах.

Термографическим методом было установлено, что продукт реакции триметилфосфита с фенциклоном III образует кристаллосolvат с бензо-

лом состава 1 : 1. На термограммах продукта, перекристаллизованного из бензола, при 95° наблюдается необратимый эндо-эффект разрушения кристаллосольвата. При нагревании в открытом сосуде до температуры этого эффекта потеря в весе продукта на навеску 0,2042 г равна 0,023 г. Теоретически потеря в весе должна быть 0,027 г. Элементарный анализ содержимого сосуда после прохождения эндо-эффекта соответствует составу продукта III.

Термографические исследования проводились на пирометре Курнакова ПК-52 с хромель-алюмелевой термопарой в запаянных сосудах Степанова при скорости нагревания 4—5 град/мин. Эталонном служила хорошо прокаленная окись магния. Реакция проводилась в избытке триметилфосфита и диметилфосфористой кислоты, которые одновременно служили реагентом и растворителем. Содержимое сосудов после термографирования подвергалось фракционированной перекристаллизации из смеси диэтилового эфира с петролейным эфиром (т. кип. 70—100°) и небольшого количества бензола.

Для продукта III

Найдено %: С 76,24; Н 5,60; Р 6,12
C₂₂H₂₇O₄P. Вычислено %: С 75,89; Н 5,34; Р 6,12

Для продукта IV

Найдено %: С 76,00; Н 5,29; Р 6,23
C₂₁O₂₃O₄P. Вычислено %: С 75,30; Н 5,46; Р 6,27

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

Поступило
9 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. J. Gallagher, I. D. Jenkins, J. Chem. Soc. C, 1969, 2605. ² A. J. Floyd, K. C. Symes et al., Tetrahedron Letters, 20, 1735 (1970). ³ W. Dilthey, J. Horst, W. Schommer, J. prakt. Chem., 143, 189 (1935). ⁴ Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская, Г. А. Прыткова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2084.