

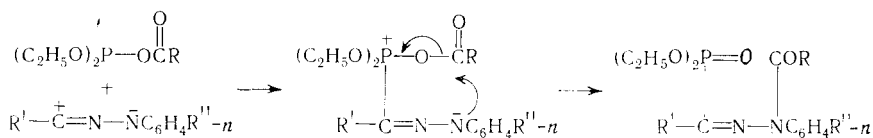
И. А. СТЕПАНОВ, В. Н. ЧИСТОКЛЕТОВ,
член-корреспондент АН СССР А. А. ПЕТРОВ

**РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ
С УЧАСТИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕХВАЛЕНТНОГО
ФОСФОРА, СОДЕРЖАЩИХ В β -ПОЛОЖЕНИИ
ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЙ ЦЕНТР**

Предельные и ароматические фосфины, а также амиды кислот трехвалентного фосфора, реагируют с нитриллиминами с образованием азометиленфосфоранов (^{1, 2}). Реакции α, β -непредельных производных трехвалентного фосфора приводят либо также к азометиленфосфоранам, либо к продуктам 1,3-циклоприсоединения с участием в образовании цикла атома фосфора и кратной связи (³⁻⁵).

Можно было ожидать, что соединения трехвалентного фосфора, содержащие в β -положении к атому фосфора полярный электрофильный центр, например смешанные ангидриды диалкилфосфористых и карбоновых кислот или карбоалкоксиметилфосфины, также будут реагировать с нитриллиминами по типу 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Действительно, при взаимодействии диэтилацетилфосфита, а также диэтилбензоилфосфита с нитриллиминами в реакции участвует кроме атома фосфора и углеродный атом карбонильной группы, однако в результате перегруппировки конечными продуктами ее являются ациклические фосфонаты I—V:



где I — R=CH₃, R'=COOC₂H₅, R''=H; II — R=CH₃, R'=COOC₂H₅, R''=CH₃; III — R=CH₃, R'=COOC₂H₅, R''=Br; IV — R=CH₃, R'=COOH₃, R''=Br; V — R=C₆H₅, R'=COOC₂H₅, R''=CH₃.

По аналогичной схеме смешанные ангидриды диалкилфосфористых и карбоновых кислот реагируют с иодистым метилом, иодистым ацетилом (⁶), альдегидами и кетонами (⁷⁻⁹).

Строение полученных соединений доказывалось анализом и.к. и п.м.р. спектров, а также химическими методами. В и.к. спектрах соединений I—V имеются налагающиеся полосы поглощения карбонильных групп, связанных с атомами углерода и азота в области 1700—1725 см⁻¹, полосы поглощения группы P=O в области 1250—1280 см⁻¹. Группам P—O—C отвечают широкие интенсивные полосы при 980—1060 см⁻¹ и средней интенсивности около 1160 см⁻¹. Поглощение, отвечающее связям C=N, маскируется поглощением фенильных ядер.

В спектрах п.м.р. соединений I—V имеются сигналы двух этоксильных групп, находящихся у атома фосфора (мультиплеты метиленовых

протонов δ 3,87—4,28 м.д. *, $\delta_{\text{царо}_4}$ — 4,79 — (—)6,00 м.д., $J_{\text{PH}}=7,0$ гц, $J_{\text{HP}}=8$ гц, превращающиеся при снятии спектров на резонансной частоте атома фосфора в квадруплеты, и триплеты метильных групп δ 1,13—1,42 м.д., $J_{\text{HH}}=7,0$ гц), этоксильных групп, стоящих у углеродных атомов (соединения I—III, V; квадруплеты δ около 3,50 м.д. и триплеты δ около 1,0 м.д., $J_{\text{PH}}=7,0$ м.д.), синглеты протонов ацетильных групп, связанных с атомом азота (соединения I—IV; δ 2,45—2,46 м.д.), синглеты протонов ацетильной группы, связанной с атомом углерода (соединение IV; δ 1,18 м.д.), а также сигналы протонов бензольных ядер.

При водно-спиртовом гидролизе фосфоната I был получен фенилазо-(O,O-диэтилфосфорилкарбэтокси)-метан, идентичный по п.к. спектру и температуре плавления (проба смешения) заведомому соединению, полученному взаимодействием триэтилфосфита с этиловым эфиром фенилгидразона хлорангидрида щевелевой кислоты в присутствии триэтиламина (¹⁰).

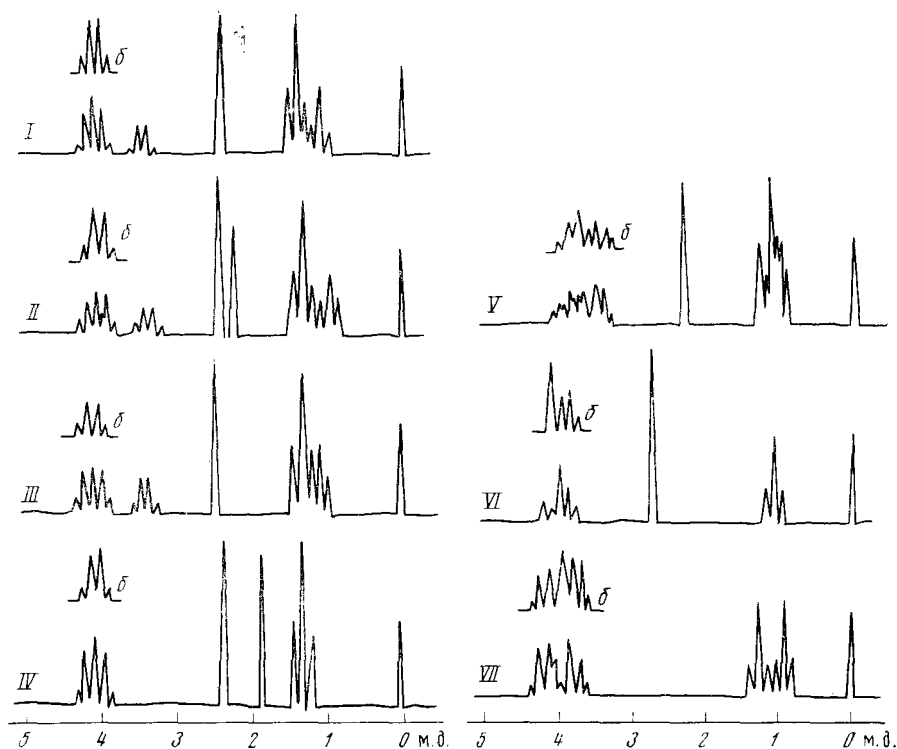
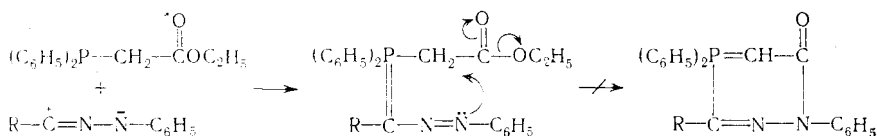


Рис. 1. П.м.р. спектры (в CHCl_3). I — N-ацетилфенилгидразон карбэтоксидиэтилфосфорилкетон, II — N-ацетилпараметилфенилгидразон карбэтоксидиэтилфосфорилкетон, III — N-ацетилпарабромфенилгидразон карбэтоксидиэтилфосфорилкетон, IV — N-ацетилпарабромфенилгидразон ацетидиэтилфосфорилкетон, V — N-бензоилпараметилфенилгидразон карбэтоксидиэтилфосфорилкетон, VI — N-карбэтоксиметилдифенилацетилфенилазотметилфосфоран, VII — N-карбэтоксиметилдифенилкарбэтоксифенилазотметилфосфоран. δ — соответствующие спектры на резонансной частоте атома фосфора. Прибор РЯ-2306 (60 Мгц)

При взаимодействии с нитриллиминами карбэтоксиметилдифенилфосфина карбонильная группа в реакции участия не принимает. Очевидно, в этих условиях не возможен отрыв метиленового протона и замещение эток-

* Приводится интервал, в котором находятся сигналы для соединений I—V. Химические сдвиги для отдельных соединений приведены на рис. 1.

сильной группы, без чего не может образоваться стабильный продукт. Реакция останавливается на стадии образования азометиленфосфоранов VI, VII:



где VI — R=COCH₃, VII — R=COOC₂H₅.

В и.к. спектре соединений VI и VII имеет место сильное смещение в длинноволновую область полосы поглощения С=О-связей карбонильной (1586 см⁻¹) и карбоксильной (1655–1635 см⁻¹) групп, характерное для сопряженной системы Р=С–С=О (11, 12). Интенсивные полосы в области 1300–1370 см⁻¹ свидетельствуют о наличии связей Р=С. Полосы поглощения NH-групп в спектре отсутствуют.

В п.м.р. спектрах соединений VI и VII имеются сигналы метиленовых (квартет δ 4,01 м.д., J_{PH}=7,0 гц для соединения VI и δ 3,80 м.д., J_{PH}=7,1 гц для соединения VII) и метильных (триплет δ 1,10 м.д. для VI и δ 0,87 м.д., J_{PH}=7,0 гц для VII) протонов этоксильных групп. Метиленовая группа, связанная с атомом фосфора, представлена дублетом (δ 4,12 м.д., J_{HP}=15,3 гц, δ_{H,PO}, –5,08 м.д. для VI, δ 3,99 м.д., J_{HP}=14,6 гц, δ_{H,PO}, –3,82 м.д. для VII), переходящим в синглет при снятии спектра на резонансной частоте атома фосфора. Метильным протонам ацетильной группы отвечает синглет δ 2,76 м.д. (VI). Этоксильной группе (VII) отвечают квартет δ 4,20 м.д. и триплет δ 1,23 м.д. J_{PH}=7,2 гц.

Получение фосфонатов I–V. К раствору соответствующего хлоргидразона (0,01 г-моля) в 50 мл бензола последовательно добавлялись трехкратный избыток триэтиламина и смешанный ангидрид диалкилфосфористой и карбоновой кислот (0,01 г-моля). Реакционная масса кипятилась 6 час. После удаления солянокислого триэтиламина и растворителя (под уменьшенным давлением) остаток кристаллизовался в случае I, II и V посредством растворения в эфире и охлаждения раствора до –80°, в случае IV — растиранием с небольшим количеством эфира, в случае III — высаживанием из эфирного раствора петролейным эфиром. Выход фосфонатов I–V, аналитические данные и растворители для перекристаллизации приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы и аналитические данные для фосфонатов (I–V) и фосфоранов (VI–VII)

№№ п.п.	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для перекристаллизации)	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			P	N		P	N
I	91	40 (эфир при –80°)	8,13	7,57	C ₁₆ H ₂₃ N ₂ O ₆ P	8,38	7,57
II	82	76–79 (циклогексан)	7,96	7,34	C ₁₇ H ₂₅ N ₂ O ₆ P	8,07	7,29
III*	80	62–63 (эфир + петролейный эфир)	7,10	6,57	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₆ BrP	6,91	6,24
IV	56	97 (циклогексан)	7,38	6,30	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₅ BrP	7,40	6,68
V	82	65 (бензол + гептан)	7,00	6,18	C ₂₂ H ₂₇ N ₂ O ₆ P	6,95	6,28
VI	85	136–137 (гептан)	7,00	6,72	C ₂₅ H ₂₅ N ₂ O ₃ P	7,18	6,78
VII	70	101–103 (бензол + гептан)	6,15	6,19	C ₂₆ H ₂₇ N ₂ O ₄ P	6,71	6,06

* Найдено %: Br 17,03; 17,35. Вычислено %: Br 17,79.

Гидролиз фосфоната I. 2 г фосфоната I в 30 мл 50% этанола нагревались (до кипения) 8 час. После удаления под уменьшенным давлением растворителя остаток экстрагировался хлороформом. Раствор промывался водой до нейтральной реакции и сушился над сульфатом магния. После удаления растворителя получен фенилазо-(O,O-диэтилфосфорилкарбозтокси)-метал. Выход 0,9 г (51%), т. пл. 79–81° (из эфира при охлаждении до –80°).

Получение азометилфосфоранов VI и VII. Азометилфосфораны получали перемешиванием при комнатной температуре эквимолекулярных количеств соответствующего хлоргидразона и карбозтоксиметилдифенилфосфона в растворе абсолютного бензола в присутствии трехкратного избытка триэтиламина в течение 20 час. После удаления растворителя продукты реакции кристаллизовались после добавления небольших количеств эфира.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
9 VIII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Косовцев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, ЖОХ, т. 40, 2132 (1970).
² С. П. Коногопова, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, ЖОХ, т. 42, 2412 (1972); т. 43, 987 (1973).
³ И. Г. Колокольцева, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, ЖОХ, т. 38, 2819 (1968).
⁴ В. В. Косовцев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, ЖОХ, т. 41, 2643 (1971).
⁵ В. А. Галишев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, ЖОХ, т. 43, 1473 (1973).
⁶ А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, А. П. Пашинкин, ЖОХ, Сб.: Химия органических соединений фосфора, 1967.
⁷ П. И. Алимов, И. В. Чепланова, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 939.
⁸ А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов и др., ЖОХ, т. 37, 706 (1967).
⁹ Л. В. Нестеров, Р. А. Сабирова, И. Е. Крепышева, ЖОХ, т. 39, 1943 (1969).
¹⁰ Т. Н. Мошкина, А. Н. Пудовик, ЖОХ, т. 35, 2042 (1965); С. П. Коногопова, Канд. дисс., Ленингр. технологич. инст. им. Ленсовета, 1972.
¹¹ А. Маеркер, Сб.: Органические реакции, т. 14, 1967, стр. 291.
¹² Л. Б. Сенявина, Э. В. Дегловицкая и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1965, стр. 895.