

АЛКОКСИДИЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ШЕСТИЧЛЕННЫХ
 ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
 С ГЕТЕРОАТОМАМИ O, S, N

Р. А. КУРОЯН, Н. А. КУРОЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

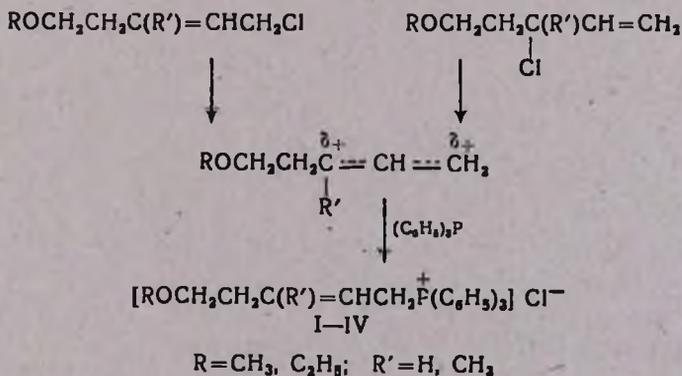
Поступило 1 VI 1973

При нуклеофильном замещении атома хлора трифенилфосфином в изомерных алкоксиаллилхлоридах атом фосфора всегда атакует первичный атом углерода. Эта закономерность наблюдается в реакциях всех использованных примеров. Полученные фосфониевые соли при взаимодействии с фениллитием приводят к илидам, образующим с шестичленными гетероциклическими кетонами алкоксидиеновые производные.

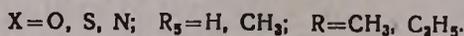
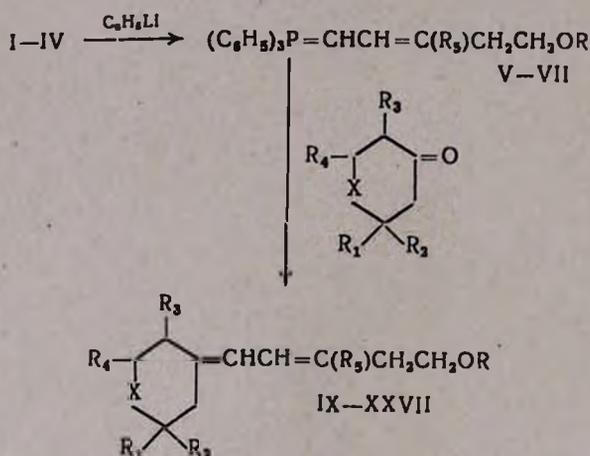
Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Ранее нами было показано, что замещенные аллильные хлориды, содержащие в γ -положении хлор, с трифенилфосфином образуют фосфониевые соли. На их основе были получены илиды, взаимодействием с шестичленными гетероциклическими кетонами образовавшие соответствующие хлордиеновые производные [1]. В настоящей работе использовались четыре пары алкоксиаллильных галогенидов в изомерных формах и полученные присоединением α -галоидозфиров к диеновым углеводородам.

Изомерные алкоксиаллилхлориды при нагревании в бензольном растворе трифенилфосфина образуют фосфониевые соли. Изучение ИК спектров показало их идентичность и отсутствие свободной винильной группы. В обоих случаях температура плавления фосфониевых солей и их смешанной пробы одинакова. Отсюда вытекает, что атом фосфора в трифенилфосфине всегда атакует первичный атом углерода в использованных аллилгалогенидах.



Хотя известны примеры такого рода [2,3], однако отсутствуют данные относительно причин направления нуклеофильной атаки. Можно предположить, что определяющим являются не электронные эффекты, а пространственные факторы. Самым убедительным доводом в пользу указанной закономерности в исследуемых случаях является то, что фосфониевая соль, полученная из трифенилфосфина и 5-метокси(этоксиг)-3-метил-3-хлорпентена-1 с фениллитием образует илид. Если бы реакция шла без аллильной перегруппировки, то илид не образовался бы. Конденсируясь с гетероциклическими кетонами, полученные илиды образуют диеновые продукты, идентичные продуктам из первичного алкоксиаллилгалогенида и трифенилфосфина.



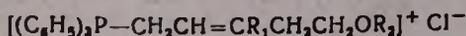
Конец реакции определялся хроматографически. Конечные продукты были подвергнуты ГЖХ, выявившей в полученных продуктах изомерные формы за счет боковых заместителей в цикле и *цис-транс*-изомерии у непредельной связи. Изучены также ИК спектры полученных производных, проявляющих поглощение диеновой системы в области 1600—1620 см^{-1} .

Экспериментальная часть

Изомерные алкоксиаллилхлориды получены по известной методике [4,5,6].

Получение фосфониевых солей. Необходимое для реакции количество трифенилфосфина растворяют в возможно меньшем количестве бензола и добавляют эквивалентное количество алкоксиаллилхлорида. Реакционную массу нагревают при 65—75° 10—12 час. Полученную соль фильтруют, растворяют в хлороформе и пересаждают эфиром. После фильтрования в вакууме водоструйного насоса полученный продукт высушивают в вакуум-эксикаторе. Выходы и некоторые физико-химические константы приведены в табл. I.

Таблица 1



R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °С	А н а л и з, %							
				С		Н		Cl		Р	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH ₃	78,3	140—141*	73,08	72,67	7,09	6,63	9,08	8,96	7,60	7,78
H	C ₂ H ₅	75,3	162—164*	73,63	73,09	6,85	6,87	8,20	8,53	7,42	7,52
CH ₃	CH ₃	74,8	184—186*	72,85	73,09	6,56	6,86	8,54	8,63	7,73	7,52
CH ₃	C ₂ H ₅	78,2	189—190*	73,22	73,49	7,50	7,11	7,91	8,34	7,06	7,27

* Выходы и т. пл. фосфониевых солей, полученных из изомерных алкоксил-лихлоридов, идентичны приведенным.

Конденсация фосфониевых илидов с кетонами. К 0,025 моля высушенной и тщательно измельченной фосфониевой соли в 80 мл абс. эфира при перемешивании в атмосфере сухого азота прикапывают при комнатной температуре эквивалентное количество заранее приготовленного эфирного раствора фениллития. Появляется красная окраска и наблюдается слабый тепловой эффект. Через 15 минут после добавления фениллития к образовавшемуся илиду прикапывают 0,025 моля соответствующего кетона в 20 мл эфира. Постепенно красный осадок обесцвечивается и выпадает осадок бетаина. После 12 час. нагревания при 30—35° эфирный раствор отделяют от осадка фильтрованием и осадок промывают эфиром. Фильтрат промывают водой, высушивают над сульфатом магния, удаляют эфир и остаток перегоняют в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы изомерных смесей соединений приведены в табл. 2.

Օ, Տ, Ն ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԵՅԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ
ՄԻԱՑՈՒՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԼԿՕՔՍԻԴԻՆՆԱՅԻՆ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ
ՄԻՆԹԵԶ

Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՑԱՆ, Ն. Հ. ԿՈՒՌՈՑԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

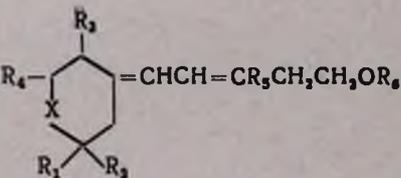
Իզոմեր ալկօքսիալիլըրոիդներում ջրորի ատոմը տրիֆենիլֆոսֆինով տեղակալելիս ֆոսֆորի ատոմը միշտ միանում է առաջնային ածխածնի ատոմին: Այս օրինաչափությունը պահպանվում է նաև օգտագործված շորսզույգ իզոմեր ալկօքսիալիլըրոիդների ռեակցիաներում: Ստացված ֆոսֆոնիումային աղերը ֆենիլլիթիումի հետ փոխազդելիս առաջանում են իլիդներ, որոնք իրենց հերթին վեցանդամանի հետերոցիկլիկ կետոնների հետ ռեակցիայի մեջ մտնելիս առաջացնում են օգտագործված հետերոցիկլերի ալկօքսիդիենային ածանցյալներ:

Ստացված միացությունները ներկայացված են աղյուսակներում:

X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Выход, %
C	H	H	H	H	H	CH ₃	54,5
O	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	58,4
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	63,6
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	51,6
S	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	56,0
C	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	76,5
O	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	57,1
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	60,3
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	51,4
S	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	73,2
C	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	57,1
O	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	44,4
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	50,1
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	46,7
S	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	50,0
C	H	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	50,1
O	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	42,4
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	60,4
CH ₃ N	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	48,2
S	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	60,2

* Анализ серы.

Таблица 2



Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	А н а л и з, %						Пикрат, т. пл.	N	
		C		H		N			найдено	вычис- лено
		найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено			
96—98/3	1,5000	79,91	79,94	11,40	11,74	—	—			
100—102/2	1,5050	74,05	74,24	10,02	10,43	—	—			
122—124/2	1,5110	76,00	75,28	11,60	11,28	6,67	6,27	125—127	12,71	12,38
124—125/3	1,5185	75,24	75,53	11,07	11,50	6,35	5,90	115—116	12,08	12,01
132—135/3	1,5370	69,00	68,97	9,78	9,79	14,01	14,16*			
104—106/3	1,5030	80,02	80,41	11,98	11,51					
121—122/3	1,4990	74,87	74,95	10,40	10,78					
125—127/2	1,5060	76,21	75,94	11,20	11,46	6,00	5,90	107—108	11,90	12,01
131—133 ^{1,5}	1,5110	77,01	76,43	12,00	11,62	6,00	5,57			
140—144/2	1,5350	70,40	69,94	10,31	10,06	13,50	13,33*			
160—163/3	1,5168	80,52	80,35	11,34	11,46					
113—115/2	1,5040	75,00	74,95	10,60	10,77					
122—123/3	1,5100	76,04	76,32	10,55	11,05	5,88	5,90	115—117	12,21	12,01
130—133/2	1,5115	76,20	76,43	11,60	11,62	5,46	5,57			
132—134/2	1,5356	69,83	65,94	9,85	10,06	12,74	13,33*			
99—101/2	1,5115	80,63	80,71	11,54	11,61					
109—111/2	1,5005	75,04	75,58	11,08	11,41					
120—122/2,5	1,5098	66,85	66,43	11,90	11,62	5,94	5,57	117—118	12,24	11,60
135—137/2	1,5105	77,00	76,92	11,78	11,39	6,00	5,97			
138—141/2	1,5292	69,43	70,00	9,85	10,30	12,74	12,60*			

SYNTHESIS OF ALKOXYDIENE DERIVATIVES OF SIX-MEMBERED HETEROCYCLIC COMPOUNDS CONTAINING O, S, N

R. H. KUROYAN, N. H. KUROYAN and S. H. VARTANIAN

It has been shown that as a result of nucleophilic replacement of chlorine by triphenylphosphine in the isomeric alkoxyallyl chlorides the phosphorous always attacks the primary carbon atom leading to the formation of phosphonium salts with phenyl lithium produce yields. The latter interact with six-membered heterocyclic ketones containing O, S, N forming alkoxydiene derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Н. А. Куроян, Р. А. Куроян, Арм. хим. ж. (в печати).
2. F. Bohlmann, H. J. Mannhardt, Chem. Ber., 89, 1307 (1965).
3. H. H. Inhoffen, K. Bruckner, C. F. Domagk, H. M. Erdmann, Chem. Ber. 88, 1415 (1955).
4. F. Straus, W. Thiel, Lieb. Ann., 525, 151 (1936).
5. А. Н. Пудовик, В. И. Никитина, С. Х. Айгистова, ЖОХ, 19, 279 (1949).
6. А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ 26, 1635 (1956).