

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LVII. ВИНИЛАЛЛЕНОВЫЕ ФОСФОНАТЫ В КАЧЕСТВЕ ДИЕНОВОВОГО ФРАГМЕНТА В РЕАКЦИИ ДИЛЬСА—АЛЬДЕРА

Ю. М. ДАНГЯН, М. Г. ВОСКАНЯН, Н. Ж. ЗУРАБЯН
 и Ш. О. БАДАНЯН

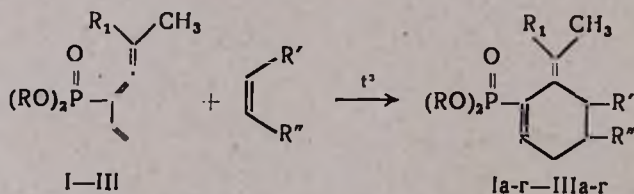
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1979

0,0-Диалкил-5-метил-1,3,4-геисатриенил (гептатриенил)-3-фосфонаты вступают в реакцию Дильса-Альдера. В случае несимметричных диенофилов преимущественно образуются *орто*-изомеры.

Табл. 1, библи. ссылок 4.

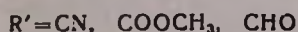
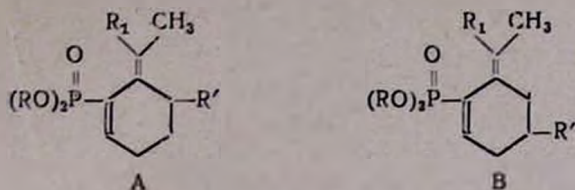
Ранее было показано, что винилалленовые углеводороды легко вступают в реакцию 1,4-циклоприсоединения [1]. В настоящем сообщении изучено 1,4-циклоприсоединение I—III винилалленовых фосфонатов с симметричными (малеиновый ангидрид) и несимметричными (акрилонитрил, метиловый эфир акриловой кислоты, акролеин) диенофилами.



	I	II	III	
R	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	а. R' и R''=COOCO; б. R'=CN, R''=H;
R ₁	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	в. R'=CHO, R''=H; г. R'=COOCH ₃ ; R''=H

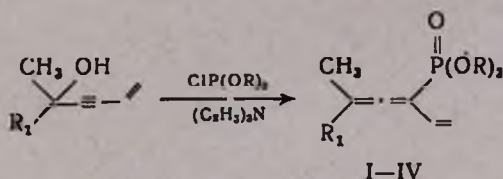
Реакция протекает при нагревании в течение 15—20 час.: в случае малеинового ангидрида реакцию проводят в абс. бензоле при 100°, а в случае акрилонитрила, акролеина и метилового эфира акриловой кислоты—при 130° без растворителя. В результате образуются очень стабильные аддукты, которые в большинстве случаев являются вязкими.

В случае несимметричных диенофилов аддукты могут быть представлены в виде двух возможных структурных изомеров А и Б.



По данным тонкослойной хроматографии, преимущественно образуется один продукт. В ПМР спектрах аддуктов I б-г наблюдается расщепление трех протонов *транс*-метильной группы изопропилидена на дублет, что указывает на наличие лишь одного протона у третьего углеродного атома в цикле. На основании этих данных доказано, что основным продуктом циклоприсоединения является *орто*-изомер А (I б-г—III б-г), что хорошо согласуется с теорией [2].

Винилалленовые фосфонаты I—IV получают взаимодействием диалкилхлорфосфитов с третичными винилацетиленовыми спиртами [3, 4].



	I	II	III	IV
R	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
R ₁	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃

Фосфонаты III и IV описываются впервые. Состав исходных веществ и аддуктов доказан элементным анализом, структура— ПМР и ИК спектроскопией. Индивидуальность установлена хроматографическими методами.

Экспериментальная часть

ПМР спектры получены на приборе «Perkin-Elmer R-12 В» 60 МГц. ИК спектры сняты на спектрометре ИК-20. Анализ ТСХ проведен на пластинках «Silufol UV-254», ГЖХ—на хроматографе ЛХМ-8МД (коллонка 15% полиэтиленгликоля—20000 на хроматоне-W, $l=2$ м, $d=3$ мм).

Общее описание получения винилалленовых фосфонатов (I—IV). Раствор 0,2 моля диалкилхлорфосфита в 100 мл абс. эфира охлаждают до 0°, затем в течение 30 мин. прикапывают смесь эквимольного количества триэтиламина и соответствующего карбинола в 100 мл абс. эфира. Спустя 2 часа реакционную смесь перемешивают при 20° еще 6—7 час. Осадок отфильтровывают, эфир отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. а) 0,0-Дибутил-5-метил-1,3,4-гептатриенил-3-фосфонат (III).

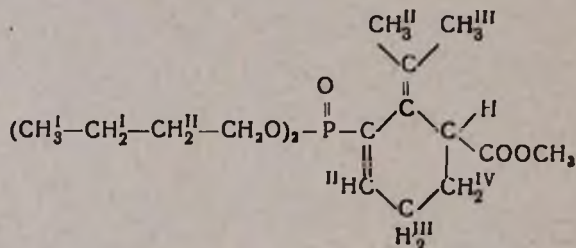
Выход 58%, т. кип. 114—116°/0.1 мм, n_D^{20} 1,4720. Найдено %: С 64,26; Н 9,43; Р 10,12. $C_{16}H_{29}O_3P$. Вычислено %: С 64,00; Н 9,66; Р 10,33.

б) 0,0-Дибутил-5-метил-1,3,4-гексатриенил-3-фосфонат (IV). Выход 55%, т. кип. 110—112°/0,1 мм, n_D^{20} 1,4710. Найдено %: С 62,66; Н 10,09; Р 10,25. $C_{15}H_{27}O_3P$. Вычислено %: С 62,90; Н 9,44; Р 10,84. ИК спектр (III, IV), ν , cm^{-1} : $P=O$ 1250, $C=C$ 1605, $C=C=C$ 1955.

Получение аддуктов с малеиновым ангидридом (Ia—IIIa). Смесь 0,05 моля винилалленового фосфоната (I—III) и 0,05 моля малеинового ангидрида в 20 мл абс. бензола нагревают в запаянной ампуле 15 час. при 100°. После отгонки растворителя из остатка вакуумной перегонкой выделяют аддукт. В случае выпадения осадка последний перекристаллизуют из смеси петролейный эфир-этанол. Некоторые физико-химические константы синтезированных соединений приведены в таблице. ИК спектры Ia—IIIa, ν , cm^{-1} : $P=O$ 1250—1255, CH_3 1445—1455, $C=C$ сопр. 1580—1590 и 1640—1645, $COOCO$ 1770—1780 и 1840—1850.

Получение аддуктов с несимметричными диенофилами (I б-г—III б-г). Смесь 0,1 моля винилалленового фосфоната (I—III) и 0,1 моля диенофила нагревают в запаянной ампуле 20 час. при 130°, после чего из реакционной смеси вакуумной перегонкой выделяют аддукт. Некоторые физико-химические константы синтезированных соединений приведены в таблице. ИК спектры Iб—IIIб, ν , cm^{-1} : $P=O$ 1240—1260, $C=C$ сопр. 1590—1595, $C\equiv N$ 2240—2250; Iв—IIIв: $P=O$ 1240—1260, $C=C$ сопр. 1585—1590, CNO 1660—1670 и 1720—1740; Iг—IIIг: $P=O$ 1240—1260, $C=C$ сопр. 1590—1600, $COOCH_3$ 1730—1750.

Ниже приводятся данные ПМР спектра 0,0-дибутил(6-изопропилиден-5-карбметокси-1-циклогексенил)-1-фосфоната (III г).



0,9 6H, CH_3^I т. несимм.; 1,70—1,20 10H, CH_2^I , CH_2^{II} , CH_2^{IV} м.; 1,77, 1,84 3H, CH_3 , С, 3H, CH_3^{III} с; 2,5 2H, CH_2^{III} м; 2,7 1H, CH^I м, 3,55 3H, OCH_3 с; 3,85 4H, OCH_2 д. т.; 6,50 1H, CH^{II} д. т. $J_{CH_3^I-CH_2^I} = 7$, $J_{CH_2O-P} = 7$, $J_{CH_2O-CH_2^{II}} = 7$, $J_{CH^{II}-CH_2^{III}} = 5$, $J_{CH^{II}-P} = 20$ Гц.

В спектрах ПМР аддуктов (Iб-г—III б-г) имеются характерные сигналы для 1-циклогексенил-1-фосфонатов.

Аддукты диенового синтеза (Ia-г--IIIa-г)

Таблица

Соединение	R	R ₁	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %				Вычислено, %			
									C	H	N	P	C	H	N	P
Ia	C ₂ H ₅	CH ₃	COOCO		58*	—	—	—	55,64	6,70		9,40	51,87	6,40		9,45
IIa	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COOCO		62	190/0,2	—	1,4884	56,31	6,95		9,32	56,14	6,73		9,06
IIIa	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	COOCO		60	196/0,1	—	1,4943	63,42	7,65		7,53	63,01	7,78		7,78
Iб	C ₂ H ₅	CH ₃	CN	H	70	135/0,2	0,9462	1,5075	58,72	8,20	4,89	9,65	59,37	7,77	4,95	10,95
IIб	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	60	158—163/0,2	0,9501	1,4942	55,34	8,45	4,67	10,11	56,63	8,08	4,71	10,44
IIIб	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CN	H	57	195—200/0,2	1,093	1,4950	61,34	9,17	4,00	8,09	64,56	9,07	3,97	8,78
	C ₂ H ₅	CH ₃	CHO	H	66	150—153/0,1	0,9517	1,5048	57,82	8,91		11,25	58,74	8,04		11,01
IVб	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CHO	H	66	145/0,2	0,9643	1,5045	59,87	8,63		10,23	60,00	8,33		10,33
	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CHO	H	59	155—159/0,05	0,9771	1,4950	65,15	9,47		8,43	64,45	9,27		8,71
Iг	C ₂ H ₅	CH ₃	COOCH ₃	H	60	145—148/0,2	0,9649	1,5003	54,72	7,91		9,09	54,87	7,91		9,81
IIг	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COOCH ₃	H	63	165—170/0,3	0,9717	1,4975	58,41	8,02		9,55	58,18	8,18		9,39
IIIг	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	COOCH ₃	H	77	176—180/0,2	0,9844	1,4895	61,95	8,89		7,84	62,00	9,06		8,03

* Т. пл. 185—186°.

ԶՀԱԳԵՑԱԾ ՄՈՒԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LVII. ՎԻՆԻԼԱԼԵՆԱՑԻՆ ՖՈՍՖՈՆԱՏՆԵՐԸ ՈՐԳԵՍ ԴԻԵՆԱՏԻՆ ՖՐԱԴՄԵՆՑ ԴԻԼՍ-ԱԼԴԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՑՈՒՄ

ՅԼԼ. Մ. ԴԱՆԴՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ն. Ժ. ԶՈՒՐԱՐՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

0,0-Դիալկիլ-5-մեթիլ-1,3,4-հեքսատրիենիլ(հեպտատրիենիլ)-3-ֆոսֆոնատ-ները մասնակցում են Դիլս-Ալդերի ռեակցիային: Ոչ սիմետրիկ դիենոֆիլների դեպքում առաջանում են առավելագույն օրտո-իզոմերները:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LVII. VINYL ALLENIC PHOSPHONATES AS A DIENIC FRAGMENT IN THE DIELS-ALDER REACTION

Yu. M. DANGIAN, M. G. VOSKANIAN, N. Zh. ZURABIAN
and Sh. H. BADANIAN

It has been shown that 0,0-dialkyl-5-methyl-1,3,4-hexatrienyl(heptatrienyl)-3-phosphonates participate in the Diels-Alder reaction. In case of non-symmetrical dienophiles ortho-isomers are mainly formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Пашаян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 992 (1977).
2. А. С. Опищенко, Дпеновый синтез, Изд. АН СССР. М., 1963.
3. В. М. Игнатьев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 37, 2135 (1967).
4. М. Г. Восканян, А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 23, 766 (1970).