

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХИ. ЕНАЛЛЕНОВЫЕ ФОСФОНАТЫ В РЕАКЦИИ С АММИАКОМ

М. Г. ВОСКАНЯН, Ю. М. ДАНГЯН, Г. А. ПАНОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

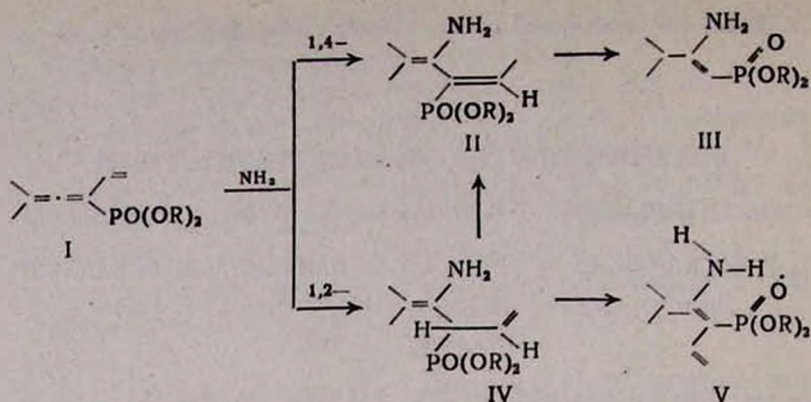
Поступило 17 II 1983

Методом ПМР спектроскопии показано, что взаимодействие аммиака с винилалленовыми фосфонатами приводит к смеси аддуктов 1,4- и 1,2-присоединения, которые устойчивы лишь в среде аммиака. При удалении избытка аммиака продукт 1,4-присоединения подвергается фрагментации посредством C—C расщепления, а продукт 1,2-присоединения посредством прототропии превращается в 1,3-диеновый фосфонат.

Рис. 2, библиограф. ссылки 8.

Среди систем, содержащих неравноценные кратные связи по отношению к нуклеофильным реагентам, особый интерес представляют еналленовые фосфонаты, проявляющие повышенную реакционную способность и позволяющие синтезировать малодоступные еновые и диеновые соединения, содержащие фосфорильную группу [1—3].

При исследовании взаимодействия еналленовых фосфонатов с алифатическими первичными и вторичными аминами было установлено, что в отличие от еналленовых углеводородов [4] имеет место региоспецифичная атака нуклеофила по центральному (*sp*-гибризованному) атому углерода алленовой группировки с образованием продуктов *цис*- и *транс*-1,4-присоединения. В продолжение этих исследований в настоящем сообщении приводятся результаты, полученные при исследовании взаимодействия еналленовых фосфонатов с аммиаком. Оказалось, что в отличие от реакции винилалленовых фосфонатов I с первичными и вторичными аминами, в ходе которой образуются лишь продукты 1,4-присоединения [2], взаимодействие с аммиаком приводит к нескольким соединениям. Исследование этой реакции в ампуле ЯМР показало, что в случае избытка аммиака образуются продукты как 1,4-, так и 1,2-присоединения II и IV в приблизительно равном соотношении. В спектре ПМР (δ , м. д.) смеси II и IV ($R=Me$) при $\delta=6,61$ наблюдается дублет квартетов с $J_{P,H}=21,6$ Гц, характерный для олефинового атома водорода E-изомера II [5], а при $\delta=5,90$ —сигнал протона винильной группы соединения IV, имеющий вид дублет дублетов триплетов с константами спин-спинового взаимодействия $J_{H,H}(\text{транс})=17,5$, $J_{H,H}(\text{цис})=9,1$ и $J_{H,H}(\text{CH—CH})=J_{P,H}=7,6$ Гц, а при $\delta=3,68$ дублет дублетов от протона РСН группы с $J_{P,H}=26,5$ Гц (рис. 1).



С помощью последовательно снятых спектров ПМР было установлено, что продукт 1,2-присоединения IV со временем превращается в продукт 1,4-присоединения II, который в свою очередь приводит к энмину III. Реакция завершается в течение 4—5 дней при комнатной температуре. При этом в сырой смеси было обнаружено также небольшое количество (до 10%) соединения V, являющегося альтернативным вариантом прототропии фосфоната IV. Соединения III и V были выделены индивидуально и их строение подтверждено методами ИК и ПМР спектроскопии (рис. 2 и эксперимент. часть).

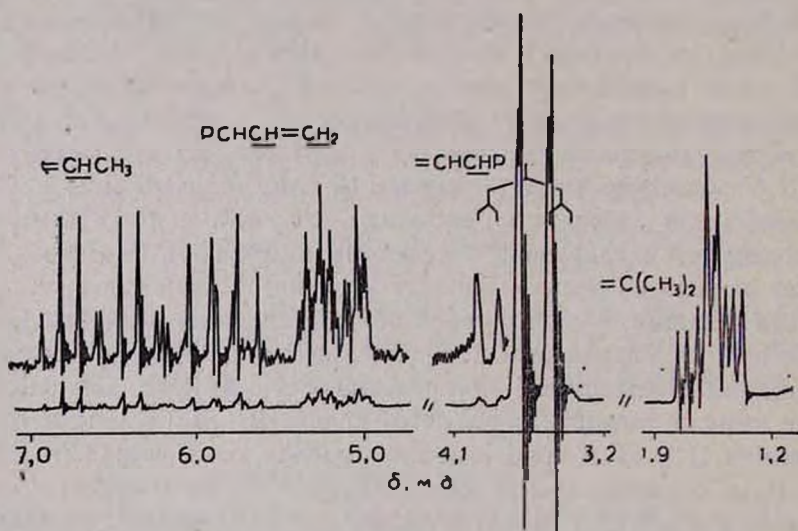
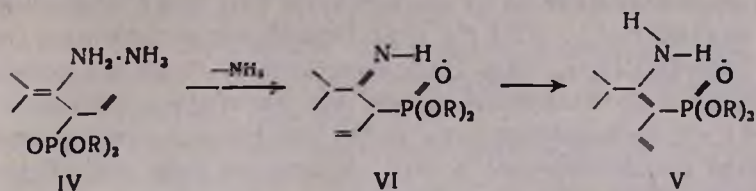


Рис. 1. Спектр ПМР смеси соединений II и IV в CCl_4 при 6) МГц.

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают высказанное нами ранее [2] предположение о 1,2-присоединении аминов к винилалленовым фосфонатам I и последующей прототропии.

Далее выяснилось, что при удалении избыточного аммиака после завершения процесса присоединения (1,5 ч) продукт 1,2-присоединения сразу же переходит в соединение V. Поскольку скорость изомеризации $\text{IV} \rightarrow \text{V}$ резко увеличивается с удалением избыточного аммиака, предпо-

лагается, что последний экранирует протоны NH_2 группы и тем самым препятствует образованию промежуточного имина VI:



Вероятно, более высокая термодинамическая устойчивость соединения V обусловлена не только появлением сопряженности двойных связей в системе, но и возможностью образования внутримолекулярной водородной связи, в пользу которой свидетельствует химический сдвиг сигнала протонов NH_2 группы в спектре ПМР с $\delta = 6,5$ м. д. [6].

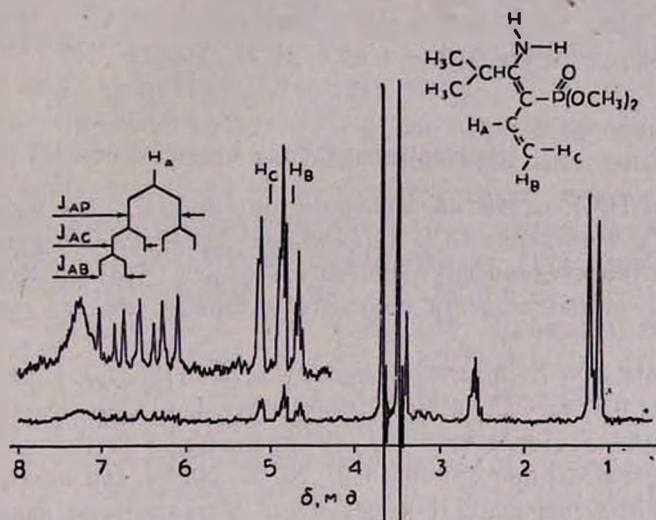
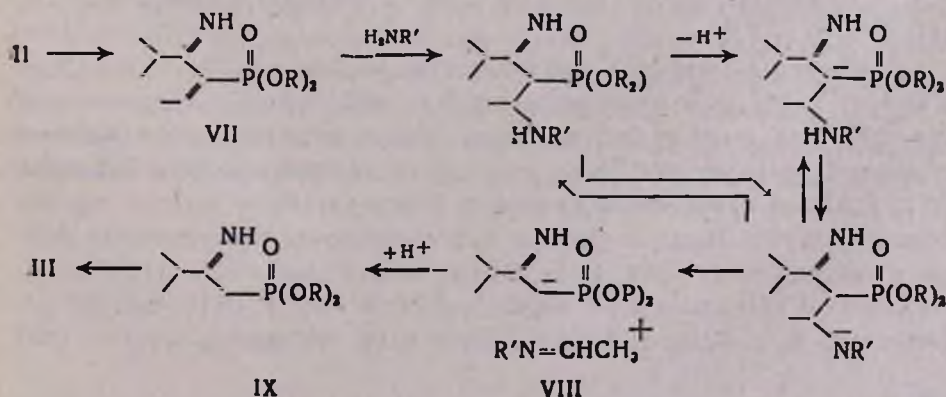


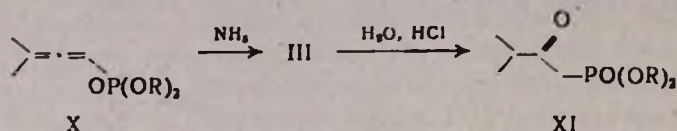
Рис. 2. Спектр ПМР соединения V в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ при 60 МГц.

Интересно, что удаление избыточного аммиака способствует фрагментации II посредством C—C расщепления, возможно, через промежуточный имин VII. Последний в результате взаимодействия с амином II—V по sp^2 -гибридизованному атому углерода этилиденовой группировки превращается в III по типу ретрокротоновой конденсации.



Хотя альдимины VIII нам не удалось выделить, тем не менее следует отметить, что в спектрах ПМР в некоторых случаях наблюдаются сигналы, свидетельствующие об их образовании. Так, при $\delta = 7,35$ м. д. обнаружен квартет с $J_{H, H} = 4,7$ Гц, характерный для олефинового атома водорода $-N=CHCH_3$ группы. Поскольку этот факт не мог служить доказательством предложенной схемы, мы попытались выделить второй продукт C—C расщепления (альдимин) введением в реакционную смесь в качестве расщепляющего агента первичный амин ($R' = C_3H_7$). При этом, действительно, удалось выделить легкокипящий (т. кип. 74°) устойчивый пропилимин ацетальдегида [7].

Енамины III были получены также встречным синтезом из алленовых фосфонатов X и далее подвергнуты гидролизу, приводящему к фосфорилкетонам XI [8].



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с частотой 60 МГц в растворе CCl_4 и $(CD_3)_2SO$. Химические сдвиги приведены в м. д. относительно внутреннего стандарта ТМС, а КССВ—в Гц. ИК спектры чистых веществ получены в тонком слое на спектрометре UR-20.

Аdditуы 1,2- и 1,4-присоединения IV и II ($R = CH_3$). В ампулу ЯМР, заполненную 0,3 мл CCl_4 и 50 мг фосфоната I, конденсируют при $-50^\circ \sim 10$ мг аммиака. После чего ампулу запаивают и последовательно снимают спектры ПМР при 35° через 10, 20, 30, 50, 90, 140 мин и далее через 20 и 96 ч. С расходом I имеет место параллельное накопление IV и II. Через 90 мин после начала реакции полностью исчезают сигналы, относящиеся к исходному фосфонату I (рис. 1), а соотношение аддуктов IV и II $\sim 0,9 : 1$. Через 20 ч их соотношение становится $\sim 0,5 : 1$, а через 96 ч образуется смесь соединений II, IV, III и V с основным содержанием енамина III. Спектр ПМР II: 1,4—1,6 м ($6H, =CCH_3$), 1,68 дд ($3H, =CHCH_3$, 6,7, 3,3), 3,62 д ($6H, POCH_3$), 6,61 дк ($1H, =CHCH_3$, 21,6). Спектр ПМР IV: 1,4—1,6 м ($6H, =CCH_3$), 3,60 д ($6H, POCH_3$, 11,2), 3,68 дд ($1H, PCH$, 26,5, 7,6), 4,97—5,38 м ($2H, =CH_2$), 5,90 ддт ($1H$, 17,5, 9,1, 7,6).

0,0-Диметил-2-амино-3-метил-1-бутенилфосфонат (III) ($R = CH_3$). В ампулу с 0,02 моля фосфоната I и 2 мл абс. спирта конденсируют при $-50^\circ \sim 0,06$ моля сухого аммиака. Смесь выдерживают 4 дня при комнатной температуре. После чего ампулу вскрывают (при охлаждении), удаляют избыточный аммиак и растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. Продукт быстро кристаллизуется (перекристаллизация из смеси гексан-эфир, 1 : 1). Выход 55%, т. кип. $112-115^\circ/0,2$ мм, т. пл. $60-61^\circ$. Найдено %: C 43,52; H 8,38; N 7,53; P 15,11. $C_7H_{16}NO_3P$. Вычислено %: C 43,05; H 8,29; N 7,25; P 16,06. ИК спектр, ν, cm^{-1} : 1220

($P=O$), 1635 ($C=C$). 1580, 3210, 3250, 3335, 3343 (NH_2). Спектр ПМР: 1,16 д (6H, CH_3 *изо*-Pr, 7,2), 2,26 м (1H, CH *изо*-Pr), 3,45 д (1H, $=CH$, 12,6) 3,59 д (6H, $POCH_3$, 11,5), 6,2 ш (2H, NH_2).

0,0-Диэтил-2-амино-3-метил-1-бутенилфосфонат (III). ($R=C_2H_5$). Получают аналогично III ($R=CH_3$). Выход 60%, т. кип. 118—122°/0,2 мм, т. пл. 58—59°. ИК и ПМР спектры [1].

0,0-Диметил-1-визил-2-амино-3-метил-1-бутенилфосфонат (V). В ампулу с 0,015 моля фосфоната I в 2 мл абс. спирта конденсируют при —50° ~ 0,015 моля аммиака. Смесь выдерживают 26—30 ч при комнатной температуре. Выпавшие белые кристаллы фильтруют, промывают 3 мл спирта и 10 мл абс. эфира. Выход 14%, т. пл. 98—99°. Найдено %: C 49,57; H 7,73; N 6,02; P 13,23. $C_9H_{13}NO_2P$. Вычислено %: C 49,31; H 8,22; N 6,39; P 14,15. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1200 ($P=O$), 945, 990, 1610, 3105 ($-CH=CH_2$), 1645 ($C=C$), 1580, 3215, 3250, 3340, 3420 (NH_2). Спектр ПМР: 1,15 д (6H, CH_3 , *изо*-Pr, 6,0), 3,40 м (1H, CH, *изо*-Pr), 3,59 д (6H, $POCH_3$, 11,5), 4,69 м и 4,90 м (2H, $=CH_2$), 6,53 дд (1H, $=CH$, 28,4, 17,5, 11,4), 7,3 ш (2H, NH_2).

Гидролиз 0,0-диметил-2-амино-3-метил-1-бутенилфосфоната (III). К 0,01 моля III приливают 3 мл 15% HCl. Смесь взбалтывают 20 мин. После чего добавляют 10 мл эфира и нейтрализуют поташом. Эфирный слой отделяют, а водный экстрагируют 3×5 мл эфира. После удаления эфира 0,0-диметил-2-оксо-3-метилбутилфосфонат (XI) выделяют вакуумной перегонкой. Выход 55%, т. кип. 74—76°/0,2 мм, n_D^{20} 1,4425. Найдено %: C 43,82; H 7,34; P 14,88. $C_7H_{15}O_4P$. Вычислено %: C 43,30; H 7,73; P 15,98. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1250 ($P=O$), 1705 ($C=O$). Спектр ПМР: 1,05 д (6H, CH_3 , *изо*-Pr, 6,9), 2,96 д (2H, $POCH_3$, 22,7), 2,82 м (1H, CH, *изо*-Pr), 3,64 д (6H, $POCH_3$, 11,6).

0,0-Диэтил-2-оксо-3-метилбутилфосфонат (XI) получают аналогично XI ($R=CH_3$). Выход 65%, т. кип. 76—77°/0,2 мм, n_D^{20} 1,4365. Лит. данные [8]: т. кип. 139—140°/11 мм, n_D^{20} 1,4360.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

СХII. ԵՆԱԿՆԱՅԻՆ ՆՈՍՅՈՆԱՅՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԱՄԻԱԿԻ ՀԵՑ

Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Յու. Մ. ԴԱՆԴՅԱՆ, Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

ՊՄՌ սպեկտրալ եղանակով ցույց է տրված, որ վինիլալենային ֆոսֆոնատների և ամիակի փոխազդեցությունը բերում է 1,4-և 1,2-միացման արգասիքների առաջացման, որոնք կայուն են միայն ամիակի միջավայրում: 1,4-Միացման արգասիքը ավելցուկ ամիակի հեռացումից հետո ենթարկվում է ֆրագմենտացիայի՝ C—C ճեղքմամբ, իսկ 1,2-միացման արգասիքը՝ փոխարկվում է 1,3-դիենային ֆոսֆոնատի պրոտոտրոպ իզոմերման հետևանքով:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXII. THE INTERACTION OF ENALLenic PHOSPHONATES WITH AMMONIA

M. G. VOSKANIAN, Yu. M. DANGIAN, G. A. PANOSSIAN
and Sh. O. BADANIAN

It has been shown by PMR spectra that the interaction of vinylallenic phosphonates with ammonia leads to the formation of the corresponding 1,4- and 1,2-adducts which have been found to be stable only in the presence of ammonia. The former have been converted in pure form into enaminal phosphates as a result of a C—C bond cleavage, while the latter are transformed into 1,3-dienic phosphonates as a result of a prototropic isomerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. М. Дангян, Г. А. Паносян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 780 (1980).
2. Ю. М. Дангян, Г. А. Паносян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, ЖОХ, 51, 767 (1981).
3. Ю. М. Дангян, Г. А. Паносян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, ЖОХ, 52, 277 (1982).
4. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, С. В. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 53 (1976).
5. G. L. Kenyon, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., 88, 3557 (1966).
6. J. Y. Meroui, N. T. Thuong, P. Chabrier, Compt. Rend., C-280, 473 (1975).
7. B. W. Layer, Chem. Rev., 63, 489 (1963); K. A. W. Parry, P. J. Robinson, P. J. Sainsbury, M. J. Waller, J. Chem. Soc., "B", 1970 (700).
8. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусанова, ЖОХ, 36, 1236 (1966).

Армянский химический журнал, т. 36, № 4, стр. 230—234 (1983 г.)

УДК 547.775.07 : 542.951

СИНТЕЗ И СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-АКРИЛОИЛ- И 1-МЕТАКРИЛОИЛПИРАЗОЛОВ

Э. Г. ДАРБИНЯН, А. С. ПОГОСЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН и Г. В. АСРАТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

Взаимодействием хлорангидридов акриловой и метакриловой кислот с пиразолами и 1-(β-оксиптил)пиразолами получены акрилоил- и метакрилоилпиразолы. Изучена их способность к полимеризации.

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Акрилоильные и метакрилоильные производные 1,2,3-триазолов и имидазолов [1, 2] рекомендованы для химической модификации полимеров, а также для получения сополимеров с комплексом интересных свойств.

В продолжение исследований по синтезу мономеров и полимеров с азольными циклами [3—5] в настоящей работе осуществлен синтез и изучена способность к полимеризации новых акриловых мономеров, со-