

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

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

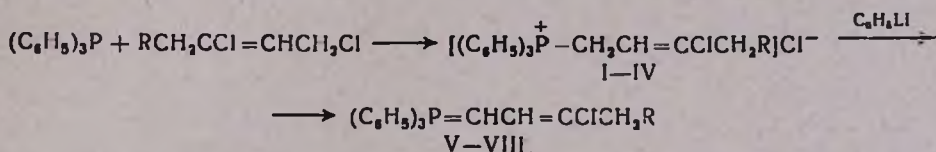
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР (Ереван)

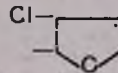
Поступило 2 II 1973

Взаимодействием 4-замещенных 1,3-дихлорбутенов-2 с трифенилфосфином получены соответствующие фосфониевые соли, обработка которых фениллитием приводит к ожидаемым илидам. Последние без выделения взаимодействуют с шестичленными гетероциклическими кетонами с образованием хлордиеновых продуктов указанных гетероциклов.

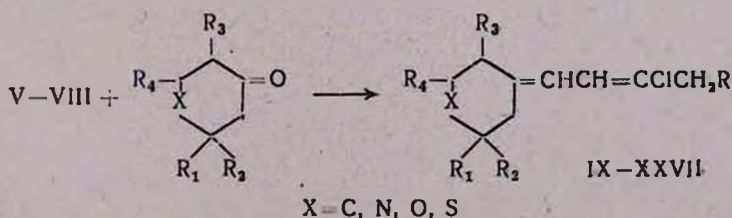
Табл. 2, библиограф. ссылки 1.

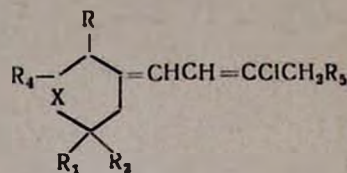
Реакция Виттига, успешно применяемая для удлинения углеродной цепи с разным числом углеродных атомов [1], нами использована для конденсации разнообразных 1,3-дихлорбутенов-2 с шестичленными гетероциклическими кетонами. Названные хлориды реагируют с трифенилфосфином с образованием соответствующих фосфониевых солей, которые, взаимодействуя с фениллитием, дают ожидаемые илиды.



I, V, R=H; II, VI R=CH₂OCH₃; III, VII R=CH₂OC₂H₅; IV, VIII R= 

Полученные илиды без выделения из реакционной среды взаимодействуют с замещенными тетрагидропиран-4-онами, тетрагидротиопиран-4-онами и 4-пиперидонами с образованием хлордиеновых производных указанных гетероциклических соединений с выходами 60—80%. Реакция протекает при слабом нагревании (32—35°) в течение 12—14 час.





X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Выход, %	T. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
C	H	H	H	H	H	60,0	84—85/4	1,5390	1,0183
O	CH ₃	CH ₃	H	H	H	55,2	101—104/2,5	1,5270	1,0663
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	66,4	109—110/3	1,5330	0,9875
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	61,2	108—110/2	1,5340	1,0002
S	CH ₃	CH ₃	H	H	H	60,3	126—128/4	1,5630	1,0691
C	H	H	H	H	CH ₂ OCH ₃	50,1	124—125/3	1,5300	1,0210
O	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₂ OCH ₃	50,8	122—124/2	1,5135	1,0682
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ OCH ₃	50,6	139—140/3	1,5315	1,0232
S	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ OCH ₃	50,2	166—169/2	1,5555	—
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	50,4	143—145/3	1,5268	1,0150
C	H	H	H	H	CH ₂ OC ₂ H ₅	60,2	122—123/2	1,5260	1,0111
O	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₂ OC ₂ H ₅	80,0	134—136/2	1,5140	1,0337
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ OC ₂ H ₅	72,4	137—139/2	1,5215	1,0100
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	66,2	149—150/2	1,5210	1,0070
S	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ OC ₂ H ₅	58,4	154—157/1	1,5562	—
C	H	H	H	H		64,1	172—174/3	1,5530	1,1515
O	CH ₃	CH ₃	H	H		67,0	168—170/2	1,5250	—
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H		72,3	173—176/2	1,5420	—
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃		60,0	189—191/2	1,5460	—

* Анализ серы.

** Т. пл. хлоргидрата.

Таблица 2

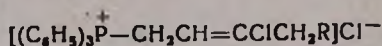
А н а л и з, %								П и к р а т		
С		Н		N		Cl		Т. пл., °C	N, %	
найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено
69,91	70,37	8,72	8,86	—	—	20,50	20,77	—		
65,78	65,82	8,64	8,54	—	—	17,98	17,67	—		
67,57	67,74	9,40	9,44	6,50	6,54	16,35	16,58	165—167	12,83	12,26
68,70	68,54	9,86	9,73	6,21	6,19	15,56	15,56			
60,58	60,95	7,28	7,21	14,89*	14,78	15,90	16,36			
67,23	67,22	8,97	8,96	—	—	16,57	16,52			
63,81	63,79	8,40	8,65	—	—	14,33	14,48			
65,53	65,27	8,95	9,38	5,64	5,51	13,85	14,04	130—132	11,66	11,47
59,48	59,86	8,20	8,11	11,88*	12,29	13,19	13,59			
66,14	65,65	9,44	9,67	5,30	5,15	12,98	13,04	120—122	11,17	11,18
67,92	68,28	9,00	9,25	—	—	15,25	15,54			
65,08	65,02	8,42	8,96	—	—	13,93	14,16			
67,45	67,18	9,09	9,04	5,29	5,26	12,96	13,12	132—133**	4,50	4,57
67,32	67,57	10,06	9,91	5,38	4,93	12,85	12,41			
60,40	60,73	7,90	8,30	11,21*	11,58	12,58	12,80			
61,42	61,09	6,89	7,32	—	—	25,61	25,76			
59,62	59,35	6,88	7,26	—	—	23,73	23,23			
60,94	60,76	7,70	7,91	4,03	4,40	22,03	22,28	146—148	10,41	10,23
61,78	61,45	8,00	8,19	4,29	4,21	21,41	21,36	125—127	9,79	9,90

ГЖХ показало, что получаются только хлордиеновые продукты, являющиеся в изомерных формах за счет боковых заместителей в цикле и *цис-транс*-изомерии у непредельной связи. Были получены ИК спектры всех продуктов, в которых четко проявляются частоты сопряженных двойных связей в области 1610—1615 см^{-1} .

Экспериментальная часть

Получение фосфониевых солей. К необходимому для реакции количеству трифенилфосфина, растворенному в возможно малом количестве бензола, добавляют эквивалентное количество соответствующего 4-замещенного 1,3-дихлорбутена-2. Реакционную массу нагревают при 65—75° в течение 12—14 час. Полученную соль фильтруют, растворяют в хлороформе, осаждают эфиром и фильтруют отсасыванием водоструйным насосом. Продукт высушивают в вакуум-эксикаторе. Выходы и некоторые физико-химические константы приведены в табл. 1.

Таблица 1



R	Выход, %	Т. пл., °С	А н а л и з, %							
			С		Н		Cl		Р	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	89,0	204—207	68,17	68,24	5,20	5,42	17,88	18,08	8,38	8,01
CH_2OCH_3	92,8	163—165	66,96	66,84	5,62	5,63	16,13	16,44	7,12	7,16
$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	89,6	177—179	67,45	67,46	6,16	6,13	15,67	15,93	6,77	6,99
	83,0	174—176	63,96	63,70	5,40	5,37	21,96	21,85	6,63	6,30

Конденсация фосфониевых илидов с использованными кетонами. К 0,25 моля высушенной и тщательно измельченной фосфониевой соли в 80 мл абс. эфира в атмосфере сухого азота при перемешивании прикапывают при комнатной температуре эквивалентное количество заранее приготовленного эфирного раствора фениллития. При этом появляется красная окраска и наблюдается слабый тепловой эффект. Через 10—15 мин. после добавления фениллития к образовавшемуся илиду прикапывают 0,025 моля соответствующего кетона в эфире. Наблюдается постепенное исчезновение красной окраски и выпадение осадка бетаина. После 12—14-час. нагревания при 30—35° в атмосфере азота эфирный раствор отделяют от осадка фильтрованием в вакууме водоструйного насоса, осадок промывают эфиром. Фильтрат промывают водой, высушивают над сульфатом магния, удаляют эфир, остаток перегоняют в вакууме. Выход и некоторые физико-химические константы полученных соединений в виде смеси изомерных форм приведены в табл. 2.

O, N, S ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԵՑԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՔԼՈՐԴԻԵՆԱՑԻՆ
ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

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

Տարբեր կառուցվածք ունեցող ալիլքլորիդների և տրիֆենիլֆոսֆինի փոխազդեցությամբ ստացվել են համապատասխան ֆոսֆոնիումային աղեր, որոնց ռեակցիան ֆենիլլիթիումի հետ ընթանում է սպասվող իլիդների առաջացմամբ: Ստացված իլիդները փոխազդեցության մեջ են մտնում O, N, S պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլիկ կետոնների հետ, առաջացնելով օգտագործված կետոնների քլորդիենային ածանցյալները: Ստացված բոլոր միացությունները ենթարկված են քրոմատոգրաֆիական ուսումնասիրման, ստացված են նաև նրանց իկ սպեկտրները, որտեղ հայտնաբերված են դիենային սիստեմին բնութագրական հաճախականությունը՝ 1610—1615 սմ⁻¹ մարզում:

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

S. A. VARDANIAN, N. A. KUROYAN and R. H. KUROYAN

By the interaction of allyl chlorides and triphenyl phosphine the corresponding phosphonium salts have been obtained, whose reaction with phenyl lithium proceeds through the formation of ylids. The ylids obtained interact with six-membered heterocyclic ketones containing O, S and N Forming the corresponding chlorodiene derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Ислер, П. Шудель, Усп. хим., т. 4, Изд. «Мнр», М., 1966, стр. 124.