

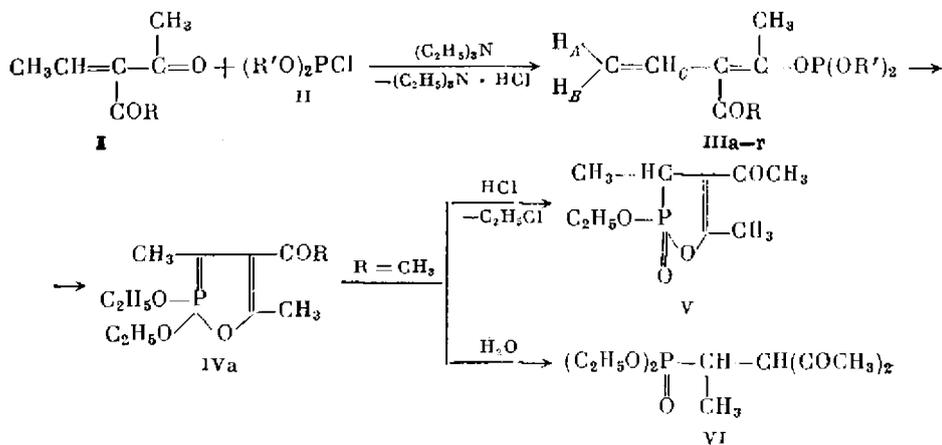
СИНТЕЗ И ЦИКЛИЗАЦИЯ 1-БУТАДИЕНИЛФОСФИТОВ

Д. М. Маленко, Н. В. Симурова, А. Д. Синица

Ранее нами были получены 2-бутадиенилфосфиты — первые представители бутадиениловых эфиров кислот трехвалентного фосфора [1].

Настоящая работа посвящена разработке метода синтеза 1-бутадиенилфосфитов, исходя из этилиден- β -дикарбонильных соединений (I) и хлорфосфитов (II). Реакция соединений (I) и (II) в присутствии триэтиламина протекает с отрывом подвижного протона у γ -углеродного атома и при-

водит к продуктам О-фосфорилирования — 1-бутадиенилфосфитам, структура которых подтверждена данными ПМР, ЯМР ^{31}P , ИК спектроскопии.



R = CH₃, (R'O)₂ = OCH₂CH₂O (а); R = OC₂H₅, (R'O)₂ = OCH₂CH₂O (б); R = CH₃, R' = C₂H₅ (в); R = OC₂H₅, R' = C₂H₅ (г).

Устойчивость 1-бутадиенилфосфитов (III) определяется природой заместителей у атома фосфора. Соединения (IIIа, б), в которых атом фосфора включен в диоксафосфолановый цикл, представляют собой перегоняющиеся в вакууме жидкости, медленно полимеризующиеся при длительном хранении. С повышением нуклеофильности атома фосфора (R' = C₂H₅) устойчивость бутадиенилфосфитов (III) падает. При перегонке в вакууме соединения (IIIв, г) циклизуются с образованием илидов (IV). Строение илидов (IV) помимо спектральных данных подтверждено превращением одного из них в оксафосфолен (V) под действием хлористого водорода, а также гидролизом с образованием фосфоната (VI) (ср. [2]).

Этилендиокси-О-(1-метил-2-ацетил-1,3-бутадиен-1-ил)фосфит (IIIа). К раствору 0.1 моля этилдиенацетилацетона и 0.1 моля триэтиламина в 40 мл эфира при перемешивании и охлаждении до 0 °С прибавили по каплям раствор 0.1 моля этилендиоксихлорфосфита в 20 мл эфира. Реакционную смесь выдержали 1 ч при 0 °С и 1 ч при 20 °С, разбавили эфиром, отфильтровали солянокислый триэтиламин. Фосфит (IIIа) выделили перегонкой в вакууме. Выход 34 %, т. кип. 114–115 °С (0.5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5081. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1595, 1640, 1700 (C=C, C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: E-изомер 1.97 с (3H, CH₃C=); 2.18 с (3H, CH₃C=O); 4.05 м (4H, OCH₂CH₂O); 4.92 м, J_{AB} 1.5 Гц (2H, CH₂=CH); 6.12 д.д., J_{AC} 11 Гц, J_{BC} 17 Гц (1H, CH₂=CH). Z-Изомер 2.08 с (3H, CH₃C=); 2.2 с (3H, CH₃C=O); 4.05 м (4H, OCH₂CH₂O); 4.92 м, J_{AB} 1.5 Гц (2H, CH₂=CH); 6.52 д.д., J_{AC} 11 Гц, J_{BC} 17 Гц (1H, CH₂=CH). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 129.6. Найдено, %: P 13.71. C₉H₁₃O₄P. Вычислено, %: P 14.33.

Этилендиокси-О-(1-метил-2-этокси-карбонил-1,3-бутадиен-1-ил)фосфит (IIIб) получен аналогично соединению (IIIа). Выход 40 %, т. кип. 108–109 °С (0.2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5009. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1635, 1725 (C=C, C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 1.2 т, J_{HH} 7 Гц (3H, CH₃CH₂O); 2.2 с (3H, CH₃C=); 4.05 м (6H, CH₂CH₂O, OCH₂CH₂O); 5.0 м (2H, CH₂=CH); 6.25 м (1H, CH₂=CH). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 129.2. Найдено, %: P 11.88. C₁₀H₁₅O₅P. Вычислено, %: P 12.58.

Диэтил-О-(1-метил-2-ацетил-1,3-бутадиен-1-ил)фосфит (IIIв) получен аналогично соединению (IIIа). После удаления эфира продукт выдерживали в вакууме (0.2 мм рт. ст.). Выход 90 %, n_D^{20} 1.4914. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1600, 1635, 1705 (C=C, C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 1.2 т, J_{HH} 7 Гц (6H, CH₂CH₂O); 2.1 с (3H, CH₃C=); 2.17 с (3H, CH₃C=O); 4.01 м (4H, CH₂CH₂O); 5.1 м (2H, CH₂=CH); 6.5 м

(1Н, $\text{CH}_2=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 132.9. Найдено, %: P 12.18. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: P 12.58.

Диэтил-О-(1-метил-2-этоксикарбонил-1,3-бутадиен-1-ил)фосфит (IIIг) получен аналогично соединению (IIIв). Выход 87 %, n_D^{20} 1.4680. Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 132. Найдено, %: P 10.57. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{P}$. Вычислено, %: P 11.20.

2,2-Диэтокси-3,5-диметил-4-ацетил-1,2-оксафосфолен (IVа). Бутадиенилфосфит (IIIв) нагревали при 70 °С в течение 1 ч. Илдид (IVа) выделили перегонкой в вакууме. Выход 25 %, т. кип. 115–116 °С (0.5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4773. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600, 1620, 1660, 1685 (C=C, C=O), ПМР спектр, δ , м. д.: 1.2 т, J_{HH} 7 Гц (6Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 2.2 с (6Н, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2.25 с (3Н, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$); 4.02 м ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 43.3. Найдено, %: P 12.44. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: P 12.58.

2-Этокси-2-оксо-3,5-диметил-4-ацетил-1,2-оксафосфолен (V). К илиду (IVа) при перемешивании и охлаждении до 0 °С по каплям прибавили эфирный раствор хлороводорода. Выдержали при 20 °С 2 ч. Продукт (V) выделили перегонкой в вакууме. Выход 70 %, т. кип. 116–117 °С (0.3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4895. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1605, 1625, 1660, 1685, 1710 (C=C, C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 1.22 м, J_{HH} 7 Гц, J_{PCH_3} 19 Гц (6Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, CH_3CH); 2.17 с (3Н, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$); 2.25 с (3Н, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2.77 м (1Н, CH_2CH); 4.1 м (2Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 47.3. Найдено, %: P 13.71. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: P 14.20.

Диэтиловый эфир 1-метил-2,2-диацетилэтилфосфоновой кислоты (VI). К раствору 0.01 моля иллада (IVа) в 10 мл эфира при перемешивании и охлаждении до 0 °С прибавили 0.01 моля воды. Выдерживали 1 ч при охлаждении, оставили на ночь. После удаления эфира реакционную смесь выдерживали в вакууме (0.2 мм рт. ст.). Выход 95 %, n_D^{20} 1.4740. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650, 1705, 1735 (C=C, C=O); 1240 (P=O). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 28 (ср. [2]). Найдено, %: P 11.86. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{P}$. Вычислено, %: P 11.72.

ИК спектры измерены на приборе UR-20 (тонкий слой); ПМР спектры — на приборе Tesla-487В, 80 МГц (внутренний стандарт — гексаметилдисулоксан); спектры ЯМР ^{31}P измерены на приборе Tesla-487В, 30 МГц (внешний стандарт — 85 %-ная H_3PO_4).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Маленко Д. М., Силица А. Д. — ЖОХ, 1986, т. 56, вып. 1, с. 219–220.
- [2] Арбузов Б. А., Полежаева Н. А., Виноградова В. С., Самитова Ю. Ю. — Докл. АН СССР, 1967, т. 173, № 1, с. 93–96. Пудовик А. Н., Мошкина Т. М. — ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 6, с. 1611–1614.]