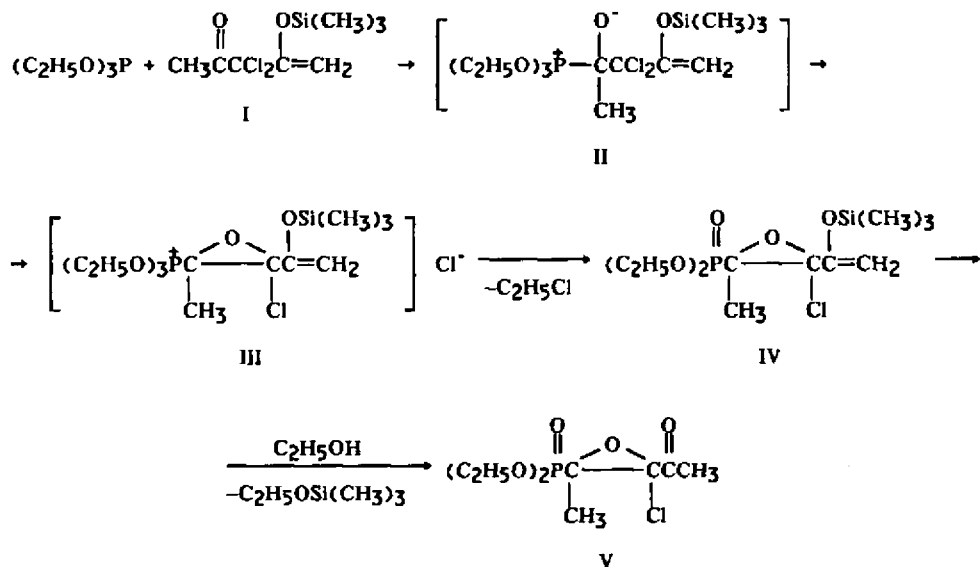


**СИНТЕЗ ФОСФОРИРОВАННЫХ ОКСИРАНОВ
ИЗ СИЛИЛИРОВАННОГО ДИХЛОРАЦЕТИЛАЦЕТОНА
И ТРИЭТИЛФОСФИТА**

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

Известно, что α, α -дихлоркетоны реагируют с триалкилфосфитами по Перкову с образованием винилфосфатов [1].

Нами найдено, что α, α -дихлоркетон (I), синтезированный из дихлорацетил-ацетона и триметилхлорсилана [2], взаимодействует с триэтилфосфитом по иной схеме и приводит к образованию фосфорилированного оксирана (IV). Наиболее вероятной представляется следующая цепь превращений: по-видимому, при первоначальной атаке атомом фосфора по углероду карбонильной группы образуется бетаин (II), превращающийся в фосфониевую соль (III), дезалкилирование которой и приводит к оксирану (IV).



Оксиран (IV), содержащий 1-триметилсилилоксивинильную группу, — перегоняющаяся в вакууме жидкость, устойчивая в атмосфере сухого инертного газа. При взаимодействии с этиловым спиртом он легко превращается в фосфорилированный оксиран с кетогруппой (V). Следует отметить, что ранее [3] близкие по строению оксираны были получены из диалкилфосфитов и α -галогенкетонов в присутствии оснований. Аналогичным методом оксиран (V) получен нами при взаимодействии диэтилфосфита с дихлорацетилацетоном в присутствии триэтиламина. Согласно данным спектра ЯМР ^{31}P , выход составляет 50%.

Строение полученных соединений подтверждается спектральными данными. В спектрах ПМР оксирана (IV) вместо сигналов протонов винильной группы $=\text{CH}_2$ (δ 4.578 м. д., д, $^2J_{\text{HH}}$ 2.0 Гц; δ 5.088 м. д., д, $^2J_{\text{HH}}$ 2.0 Гц), характерных для винилоксирана (IV), появляется синглетный сигнал ацетильного заместителя (δ 2.592 м. д.). Показательными для фосфорилированных оксиранов (IV, V) также являются сигналы метильных групп δ 1.76 и 1.65 м. д. с константами расщепления на атоме фосфора $^3J_{\text{PH}}$ 13.2 и 13.4 Гц соответственно. В ИК спектрах соединений (IV, V) содержатся соответственно полосы поглощения групп $\text{C}=\text{C}$ (1650 см^{-1}) и $\text{C}=\text{O}$ (1745 см^{-1}).

1-Метил-1-диэтоксифосфорил-2-хлор-2-(1-триметилсилилоксивинил)оксиран (IV). К 0.1 моля силиленола (I) при перемешивании добавляли 0.1 моля триэтилфосфита. Реакционную смесь выдерживали 16 ч при 20°C . Продукт выделяли перегонкой в вакууме. Выход 74%. Т. кип. $98-100^\circ\text{C}$ (0.2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4802. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1270 ($\text{P}=\text{O}$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 0.341 с [9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]; 1.286 т (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1.760 д, $^3J_{\text{PH}}$ 13.2 Гц (3H, CH_3-C); 4.128 м (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4.578 д, $^2J_{\text{HH}}$ 2.0 Гц, 5.088 д, $^2J_{\text{HH}}$ 2.0 Гц (2H, $\text{CH}_2=$). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 18.68. Найдено, %: Cl 10.46. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{ClO}_5\text{PSi}$. Вычислено, %: Cl 10.34.

1-Метил-1-диэтоксифосфорил-2-хлор-2-ацетилоксиран (V). К 0.07 моля оксирана (IV) добавляли 0.08 моля этилового спирта и оставляли на ночь. Реакционную смесь выдерживали в вакууме, полученный продукт перекристаллизовывали из гексана. Выход 51%. Т. пл. 73°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1745 (C=O), 1235 (P=O). Спектр ПМР, δ , м.д.: 1.280 т (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1.656 д, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 13.4 Гц (3H, $\text{CH}_3\text{—C}$); 2.592 с (3H, $\text{CH}_3\text{C=O}$); 4.130 м (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м.д.: 21.69. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 16.216 д, $^4\text{J}_{\text{PC}}$ 4.5 Гц, 16.315 д, $^4\text{J}_{\text{PC}}$ 4.5 Гц ($2\text{CH}_3\text{H}_2\text{O}$); 21.028 с ($\text{CH}_3\text{—C}$); 26.696 с ($\text{CH}_3\text{C=O}$); 63.223 д, $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 7.3 Гц, 64, 199 д, $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 7.3 Гц ($2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 79.888 д, $^1\text{J}_{\text{CP}}$ 164.7 Гц ($\text{C}=\text{O}$); 91.120 д, $^2\text{J}_{\text{CP}}$ 25.9 Гц ($\text{C}=\text{O}$); 199.014 с (C=O). Найдено, %: Cl 12.70; P 10.79. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ClO}_5\text{P}$. Вычислено, %: Cl 12.65; P 10.95.

ИК спектры записаны на приборе UR-20 (тонкий слой, таблетка KBr); спектры ЯМР ^1H , ^{13}C записаны на спектрометре Gemini-200 Varian с рабочими частотами 200.0 и 50.4 МГц соответственно, растворитель — CDCl_3 , внутренний стандарт — ГМДС и ТМС соответственно. Спектры ЯМР ^{31}P записаны на приборе Bruker WP-200, растворитель — CCl_4 , внешний стандарт — 85%-ная H_3PO_4 .

Список литературы

- [1] Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1966. Кн. 16. С. 376.
- [2] Маленко Д.М., Репина Л.А., Симурова Н.В., Синица А.Д. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 5. С. 1179–1181.
- [3] Пудовик А.Н., Гареев Р.Д. // ЖОХ. 1972. Т. 42. Вып. 8. С. 1861–1862.

Институт органической химии Академии наук Украины. Киев
Поступило в Редакцию 19 января 1993 г.