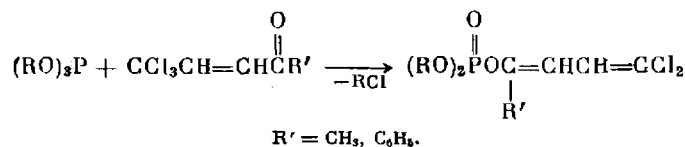


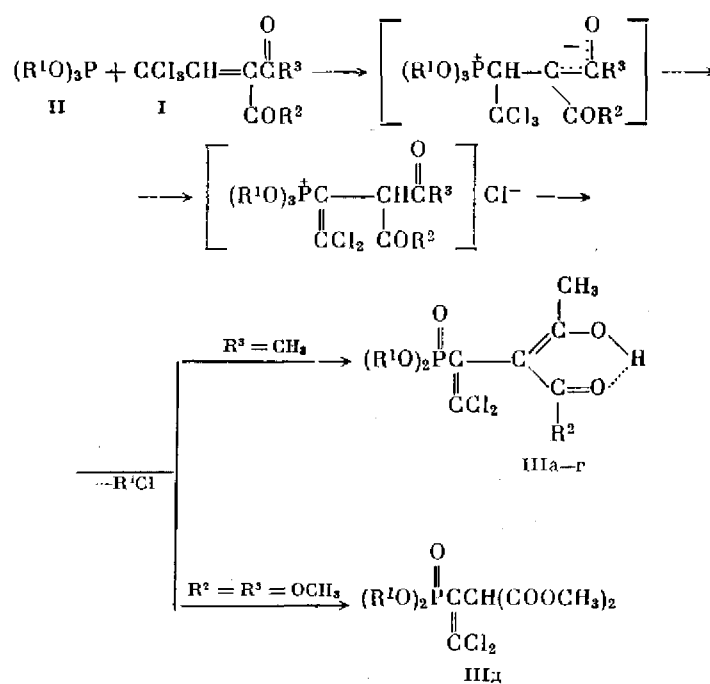
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИАЛКИЛФОСФИТОВ
С 1,1-ДИАЦИЛ-3,3,3-ТРИХЛОРПРОПЕНАМИ**

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

Известно, что 1-ацетил- [1] и 1-бензоил-3,3,3-трихлорпропен [2] как винилоли трихлоркарбонильных соединений взаимодействуют с триалкилфосфитами с образованием дихлорбутаденилфосфатов.



Нами найдено, что реакция 1,1-диацил-3,3,3-трихлорпропенов (I) с триалкилфосфитами (II) протекает по иной схеме и приводит к ненасыщенным фосфонатам (III), которые в зависимости от строения ацильных остатков существуют в енольной (IIIа-г) либо в кетонной форме (IIIд).



Изменение направления фосфорилирования в случае трихлорэтилиденных производных β-дикарбонильных соединений связано, очевидно, с наличием трех электроноакцепторных заместителей у этиленовой связи, повышающих электрофильность С² пропеновой цепи, по которому, вероятно, и направляется атака атомом фосфора.

Структура полученных фосфонатов подтверждается методами ПМР, ЯМР ³¹P, ИК спектроскопии. В спектрах ПМР фосфорилированных пентадиенолов (IIIа-г) содержится сигнал гидроксильного протона в области 12—17 м. д. В ИК спектрах этих соединений содержится характерная группа полос сопряженной системы связей С=C—C=O (1560—1650 см⁻¹).

Диметил [2-(1,1-дихлор-3-ацетил-4-гидрокси-1,3-пентадиенил)]фосфонат (IIIа). К 0.05 моля трихлорэтилиденацетилацетона при охлаждении до 15—20 °С и перемешивании прибавляли по каплям 0.05 моля триметилфосфита. Смесь выдерживали при перемешивании 1 ч, оставляли на ночь при комнатной температуре. Хлористый метил удаляли в вакууме водоструйного насоса, а остаток перегоняли. Выход 82 %, т. кип. 128—129 °С (0.5 мм рт. ст.), т. пл. 25—26 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1565, 1605 (С=C—C=O). ПМР спектр, δ, м. д.: 2.0 с, 6H (CH₃С=); 3.7 д, J (CH₃OP) 11 Гц, 6H (OCH₃); 16.9 с, 1H (OH). Спектр ЯМР ³¹P, δ, м. д.: 13.7. Найдено, %: Cl 23.31; P 10.14. C₉H₁₃Cl₂O₅P. Вычислено, %: Cl 23.22; P 9.70.

Этил [2 - (2,2 - дихлор - 1 - диметокси фосфорил этенил) - 3 - гидроксиг] - 2 - бутеноат (IIIб) получен из трихлорэтилиденацетоуксусного эфира и триметилфосфита аналогично соединению (IIIа); выход 72 %, т. кип. 126—127 °С (0.2 мм рт. ст.), т. пл. 55—56 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1565, 1620, 1650 (C=C—C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 1.25 т, J_{HH} 7 Гц, 3H ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1.92 с, 3H ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 3.70 д, $J(\text{CH}_2\text{OP})$ 11 Гц, 6H (CH_2O); 4.18 м, 2H ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 12.70 с, 1H (OH). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 11.6. Найдено, %: Cl 21.52; P 9.12. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{P}$. Вычислено, %: Cl 21.28; P 9.29.

Диэтил [2 - (1,1 - дихлор - 3 - ацетил - 4 - гидроксиг) - 1,3 - пентаденил] фосфонат (IIIв) получен из трихлорэтилиденацетона и триэтилфосфита аналогично соединению (IIIа); выход 85 %, т. кип. 129—130 °С (0.5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5011. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1565, 1610 (C=C—C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 1.27 т, J_{HH} 7 Гц, 6H ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 2.0 с, 6H ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 4.02 м, 4H ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 17.0 с, 1H (OH). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 12.0. Найдено, %: Cl 21.73; P 9.23. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{P}$. Вычислено, %: Cl 21.41; P 9.35.

Этил [2 - (2,2 - дихлор - 1 - диэтоксифосфорил этенил) - 3 - гидроксиг] - 2 - бутеноат (IIIг) получен из трихлорэтилиденацетоуксусного эфира и триэтилфосфита аналогично соединению (IIIа); выход 75 %, т. кип. 145—146 °С (0.5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4920. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1565, 1620, 1645 (C=C—C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 1.27 т, J_{HH} 7 Гц, 9H ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1.92 с, 3H ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 4.18 м, 6H ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 12.8 с, 1H (OH). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 11.2. Найдено, %: Cl 19.69; P 8.58. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{P}$. Вычислено, %: Cl 19.69; P 8.58.

Диметил (2,2 - дихлор - 1 - диэтоксифосфорил этенил) малонат (IIIд) получен из трихлорэтилиденмалонового эфира и триэтилфосфита аналогично соединению (IIIа); выход 60 %, т. кип. 142—143 °С (0.5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4798. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1750 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 1.25 т, J_{HH} 7 Гц, 6H ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3.65 с, 6H (CH_2OOC); 4.05 м, 4H ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.55 д, J_{PH} 20 Гц, 1H (CH). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 10.2. Найдено, %: Cl 21.36; P 9.34. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{P}$. Вычислено, %: Cl 21.41; P 9.35.

ИК спектры измерены на приборе UR-20 (тонкий слой), ПМР спектры — на приборе Tesla-487B, 80 МГц (внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан, раствор в CCl_4); спектры ЯМР ^{31}P измерены на приборе Tesla-487B, 30 МГц (внешний стандарт — 85%-ная H_3PO_4).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Антохина Л. А., Алимов П. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 1, с. 180—181.
- [2] Allen J. F., Johnson O. H. — J. Am. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 2871—2875.

Институт органической химии
Академии наук Украинской ССР
Киев

Поступило в Редакцию
19 июня 1987 г.