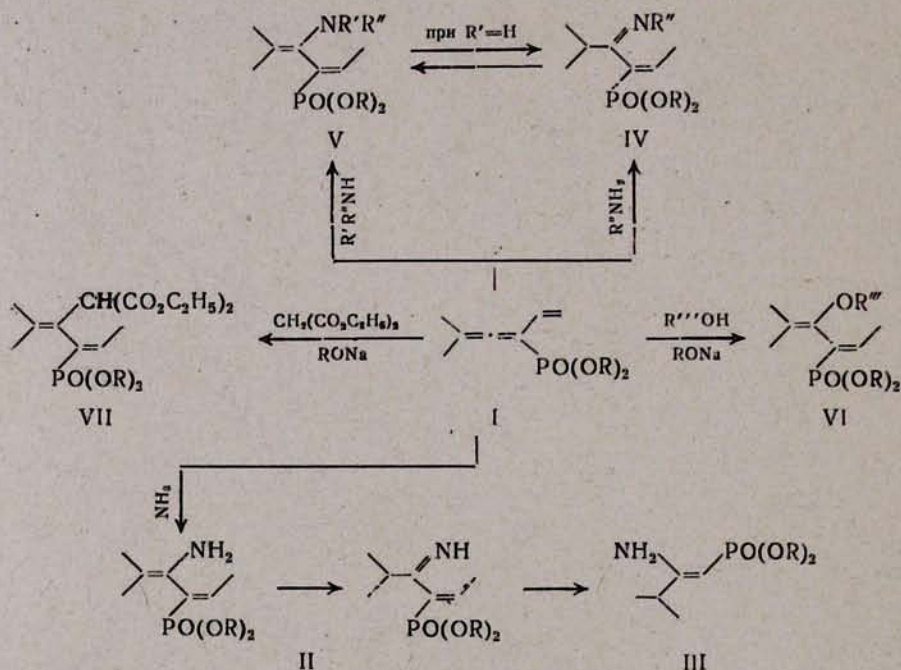


НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К ЕНАЛЛЕНОВЫМ ФОСФОНАТАМ

Нами установлено, что N—H (аммиак, первичные и вторичные амины), O—H (спирты) и C—H (малоновый эфир) кислоты гладко присоединяются к еналленовым фосфонатам I. В реакции участвует пара сопряженных кратных связей еналлена, причем атака нуклеофила во всех случаях протекает по *sp*-гибридизированному атому углерода системы. В результате взаимодействия получены диеновые фосфонаты IV—VII, содержащие различные функциональные группы.



где R=алкил; R'=алкил, H; R'' и R'''=алкил, аллил

При реакции I с аммиаком несколько неожиданно происходит расщепление интермедиата II, в результате чего образуется енаминный фосфонат III.

Следует отметить, что соединения, полученные при присоединении первичных аминов к еналеновым фосфонатам, находятся в равновесии имин-енаминной таутомерии.

Строение соединений III—VII подтверждено методами ИК, ПМР и масспектроскопии, а их индивидуальность—с помощью ГЖХ.

О,О-Диэтил-2-амино-3-метил-1-бутенилфосфонат (III). Выход 65%, т. пл. 40°. Найдено %: С 49,06; Н 9,26; N 6,61; Р 13,63. $C_9H_{20}NO_3P$. Вычислено %: С 48,87; Н 9,05; N 6,33; Р 14,03. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1220, 1580, 1635, 3210, 3250, 3335, 3430. ПМР спектр, δ , м. д.: 3,41 д. (CH_2 , $2J_{PH} = 12,6$ Гц), 2,23 м. ($CHMe_2$), 1,06 д. ($CHMe_2$, $J = 7,2$ Гц).

О,О-Диэтил-1-этилиден-2-аллилимино-3-метилбутилфосфонат (IV). Выход 92%, т. кип. 95°/0,1 мм, n_D^{20} 1,4717. Найдено %: С 58,31; Н 9,22; N 4,73; Р 10,45. $C_{14}H_{26}NO_3P$. Вычислено %: С 58,54; Н 9,06; N 4,88; Р 10,80. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 915, 1250, 1615, 1635, 3090. ПМР спектр, δ , м. д.: 6,66 д. квд. ($=CHMe$, $J = 7,1$ Гц, $3J_{PH} = 23,7$ Гц), 1,64 д. д. ($=CHMe$, $J = 7,1$, $4J_{PH} = 3,1$ Гц), 2,63 м. ($CHMe_2$).

О,О-Диэтил-1-этилиден-2-диметиламино-3-метил-2-бутенилфосфонат (V). Выход 90%, т. кип. 89°/0,1 мм, n_D^{20} 1,4760. Найдено %: С 56,62; Н 9,50; N 4,90; Р 10,75. $C_{13}H_{26}NO_3P$. Вычислено %: С 56,73; Н 9,45; N 5,09; Р 11,27. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1250, 1620, 1645. ПМР спектр, δ , м. д.: 6,69 д. квд. ($=CHMe$, $J = 6,8$ Гц, $3J_{PH} = 22,4$ Гц), 1,70 д. д. ($=CHMe$, $J = 6,8$ Гц, $4J_{PH} = 4,3$ Гц), 1,50 и 1,77 два д. ($=CMe_2$, $5J_{PH} = 3,7$ и 4,2 Гц).

О,О-Диэтил-1-этилиден-2-этокси-3-метил-2-бутенилфосфонат (VI). Выход 80%, т. кип. 93°/0,1 мм, n_D^{20} 1,4658. Найдено %: С 56,83; Н 9,33; Р 10,86. $C_{13}H_{25}O_4P$. Вычислено %: С 56,52; Н 9,06; Р 11,23. Масс-спектр: $M^+ = 275$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1250, 1615, 1665. ПМР спектр, δ , м. д.: 6,64 д. квд. ($=CHMe$, $J = 6,7$ Гц, $3J_{PH} = 21,9$ Гц), 1,67 д. д. ($=CHMe$, $J = 6,7$ Гц, $4J_{PH} = 3,6$ Гц), 1,38 и 1,64 два д. ($=CMe_2$, $5J_{PH} = 3,5$ и 4,3 Гц).

Диэтиловый эфир 2-диэтоксифосфорил-1-изопропилиден-3-метил-2-бутенилмалоновой кислоты (VII). Выход 70%, т. кип. 139—141°/0,1 мм, n_D^{20} 1,4725. Найдено %: С 55,48; Н 8,30; Р 7,74. $C_{18}H_{31}O_7P$. Вычислено %: С 55,38; Н 7,95; Р 7,95. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1250, 1630, 1660, 1745. ПМР спектр, δ , м. д.: 6,59 д. квд. ($=CHMe$, $J = 6,8$ Гц, $3J_{PH} = 21,5$ Гц), 1,62 и 1,74 два д. ($=CMe_2$, $5J_{PH} = 3,2$ и 4,3 Гц).

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

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 IV 1980