

На правах рукописи

Маслов Владимир Иванович



**НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОРА
В РЕАКЦИЯХ ПУДОВИКА И КАБАЧНИКА-ФИЛДСА**

Специальность 02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2005

2006-4
26457

На правах рукописи

Маслов Владимир Иванович

**НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОРА
В РЕАКЦИЯХ ПУДОВИКА И КАБАЧНИКА-ФИЛДСА**

Специальность 02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2005

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Тришин Юрий Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Ионин Борис Иосифович

доктор химических наук, доцент
Ефремова Ирина Евгеньевна

Ведущая организация: Санкт-Петербургская государственная
химико-фармацевтическая академия

Защита состоится “ 6 ” декабря 2005 года в 15 часов на заседании Диссертационного Совета Д 212.230.02 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургском технологическом институте (техническом университете) по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26. СПбГТИ (ТУ). Ученый Совет.

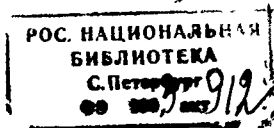
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского технологического института (технического университета).

Отзывы об автореферате просим присылать по адресу:
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, СПбГТИ (ТУ), Ученый Совет.

Автореферат разослан “ 3 ” ноября 2005 года.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д 212.230.02,
кандидат химических наук

Соколова Н.Б.



1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Реакции Пудовика и Кабачника-Филдса являются важнейшими методами образования связи Р-С, они лежат в основе некоторых промышленных способов получения важных биологически активных соединений и комплексообразователей. Несмотря на всесторонние исследования в течение многих лет, эти реакции продолжают оставаться в центре внимания химиков-фосфороргаников, что связано с отсутствием исчерпывающих данных о механизмах этих реакций и неполным использованием их синтетического потенциала.

Представлялось целесообразным расширить круг применяемых в реакциях Пудовика и Кабачника-Филдса гидрофосфорильных соединений (ГФС) за счет α,β -непредельных ГФС, содержащих таутомерную P(III) \rightarrow P(IV) группировку и связанную с атомом фосфора кратную углерод-углеродную связь. Ранее в реакциях Пудовика и Кабачника-Филдса эти соединения практически не исследовались. В то же время они представляют собой перспективные исходные соединения для получения полифункционализированных фосфорорганических соединений, в том числе гетероциклических. Возможность образования гетероциклов при взаимодействии α,β -непредельных ГФС с активированными алкенами или алкинами (реакция Пудовика), а также азометинами или системой «карбонильное соединение - амин» (реакция Кабачника-Филдса) обусловлена возникновением интермедиатов, содержащих в положениях 1,5 относительно друг друга электрофильный (β -углеродный атом кратной связи) и нуклеофильный (анионный атом углерода или атом азота аминогруппы) центры.

Целью настоящей работы являлось определение направления взаимодействия моноалкиловых эфиров α,β -ацетиленовых и этиленовых фосфонистых кислот с активированными алкенами и алкинами, азометинами и системами «карбонильное соединение - амин» и структуры образующихся продуктов в зависимости от строения реагентов и условий проведения реакций; выяснение факторов, определяющих получение в этих реакциях фосфорсодержащих гетероциклических соединений; разработка на основе полученных результатов новых методов синтеза полифункционализированных фосфорорганических соединений, в том числе гетероциклических.

Научная новизна работы. Впервые исследовано взаимодействие моноэфиров α,β -ацетиленовых и этиленовых фосфонистых кислот с активированными алкенами и алкинами (реакция Пудовика), а также азометинами и системами «карбонильное соединение - амин» (реакция Кабачника-Филдса и ее вариант - реакция Пудовика). Изучено также взаимодействие полных эфиров α,β -ацетиленовых и этиленовых фосфонистых кислот с теми же реагентами в присутствии воды как новый подход, оптимизирующий пути синтеза продуктов, получаемых по реакции Пудовика и Кабачника-Филдса.

Установлено, что моноэтиловые эфиры α,β -непредельных фосфонистых кислот в присутствии алкоголятов натрия присоединяются к активированным алкенам с образованием ациклических соединений со связью Р-С - О-этил(алкил)(алкенил)фосфинатов. К этим же продуктам приводит взаимодействие полных эфиров α,β -непредельных фосфонистых кислот с алкенами в присутствии воды. Впервые в специально подобранных условиях в реакциях диэфи-

ров α,β -ацетиленовых фосфонистых кислот с активированными алкинами в присутствии воды получены продукты гетероциклизации – замещенные фосфолы.

Найдено, что неполные эфиры α,β -ацетиленовых фосфонистых кислот легко взаимодействуют с азометинами и с системой «карбонильное соединение – амин» (реакция Кабачника-Филдса) при 20°C с образованием продуктов P-C присоединения, которые в зависимости от строения исходных веществ являются соединениями открытого (ацетиленовые α -аминофосфинаты) или циклического (замещенные Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолины) строения. Образованию гетероциклов способствует наличие малообъемных электронодонорных заместителей у β -углеродного атома связи C \equiv C, а также таких заместителей у C- и N-атомов азометина, которые повышают нуклеофильность атома азота. Обнаружено, что вероятность образования Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолинов увеличивается при нагревании реакционной смеси или добавлении к ней алкоголята натрия. Неполные эфиры α,β -этиленовых фосфонистых кислот при взаимодействии с азометинами в аналогичных условиях продуктов циклизации не образуют.

Показано, что ацетиленовые α -аминофосфинаты и замещенные Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолины могут быть получены также взаимодействием O,O-диалкиловых эфиров алкинилфосфонистых кислот с азометинами в присутствии воды или с системой «карбонильное соединение – амин». Эти способы представляют собой принципиально новые подходы к синтезу указанных фосфорорганических соединений.

Практическая значимость работы состоит в разработке препаративных методов получения нескольких типов ранее неизвестных фосфорорганических соединений открытоцепного и циклического строения, в частности, α,β -непредельных функционализированных фосфинатов, λ^5 -фосфолов, Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолинов, которые представляют собой потенциальные физиологически активные соединения.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на IX Международном симпозиуме по химии фосфора, (Санкт-Петербург, 1993 г.), Симпозиуме по органической химии "Петербургские встречи-95" (Санкт-Петербург, 1995 г.), XIII Международной конференции по химии фосфора (Иерусалим, Израиль, 1995 г.), XI Международной конференции по органическому синтезу (Амстердам, Нидерланды, 1996 г.), XI Международной конференции по химии соединений фосфора (Казань, 1996 г.), VI Всероссийской конференции "Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов" (Саратов, 1996 г.), Всероссийской конференции "Химия фосфорорганических соединений и перспективы ее развития на пороге XXI века" (Москва, 1998 г.), X Всероссийской конференции "Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов" (Саратов, 2004 г.)

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи и тезисы 6 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 127 страницах, содержит 12 таблиц, 7 рисунков и библиографию, включающую 158 ссылок. Работа состоит из введения, трех глав и выводов. В первой главе рассмотрены литературные данные, посвященные реакциям Пудовика и Кабачника-Филдса. Во второй главе обсуждаются результаты собственного исследования. В третьей главе представлено описание эксперимента.

Работа выполнялась в соответствии с программой гранта № 94-03-08465 Российского фонда фундаментальных исследований “Реакции α,β -непредельных гидрофосфорильных соединений с бифункциональными реагентами в качестве нового подхода к синтезу фосфорсодержащих гетероциклов”.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

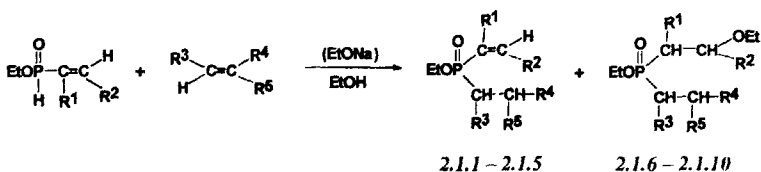
В работе изучено взаимодействие моноалкиловых эфиров алкенил- и алкенилфосфонистых кислот с активированными алкенами и алкинами, азометинами и системами «ароматический альдегид – первичный амин».

Использованный в работе подбор α,β -непредельных ГФС позволял выявить влияние природы кратной связи, а также характера заместителей у sp - и sp^2 -гибридизованного атома углерода фосфорорганического соединения на направление реакции и структуру образующихся соединений. Выбор активированных непредельных соединений, азометинов и систем «ароматический альдегид – первичный амин», содержащих различные по электронному и пространственному строению заместители у реакционных центров, был направлен на варьирование реакционной способности этих соединений при взаимодействии с ГФС.

Кроме того, в работе исследовано взаимодействие О,О-диалкиловых эфиров эфиров α,β -этиленовых и α,β -ацетиленовых фосфонистых кислот с активированными алкенами, алкинами и азометинами в присутствии воды и с системами «ароматический альдегид – первичный амин», так как известно, что в реакциях указанных производных Р(III) с карбонильными соединениями в присутствии воды во многих случаях образуются те же конечные продукты, что и в реакциях с участием аналогичных ГФС.

2.1.1. Реакции α,β -этиленовых и α,β -ацетиленовых гидрофосфорильных соединений с активированными алкенами (реакция Пудовика)

Нами найдено, что О-алкиловые эфиры α,β -этиленовых и α,β -ацетиленовых фосфонистых кислот взаимодействуют с активированными алкенами только в присутствии алкоголята натрия, при этом наблюдается экзотермический эффект. Если к реакционной смеси, состоящей из О-этил(алкенил)фосфонита и активированного алкена (акрилонитрил, утилакрилат или диметилвый эфир *n*-хлорбензилиденмалоновой кислоты), прибавлять раствор этилата натрия до прекращения теплового эффекта, то образуется смесь О-этил(алкил)(алкенил)фосфинатов (2.1.1 – 2.1.5) и О-этил(2-этоксипалкил)(алкил)фосфинатов (2.1.6 – 2.1.10). Первые представляют собой продукты обычной реакции Пудовика, а вторые – вещества, которые получаются в результате присоединения этилового спирта к связи С=С первоначально образующегося фосфината (2.1.1 – 2.1.5). В спектрах ЯМР ^{31}P реакционных смесей присутствуют, как правило, два сигнала с химическими сдвигами в области δ_{P} 36-40 и 50-52 м.д., которые характерны для фосфинатов (2.1.1 – 2.1.5) и фосфинатов (2.1.6 – 2.1.10) соответственно. Относительная интенсивность этих сигналов изменяется от 4:3 до 2:7 в зависимости от количества добавленного катализатора. Разделить образующиеся продукты (2.1.1 – 2.1.5) и (2.1.6 – 2.1.10) вакуумной разгонкой в этих случаях не удается.

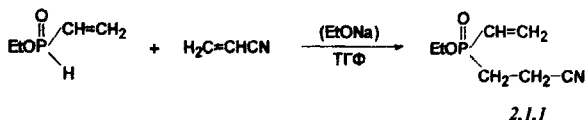


2.1.1 - 2.1.5

2.1.6 - 2.1.10

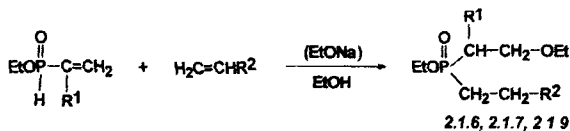
- 2.1.1, 2.1.6: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^5=\text{CN}$;
 2.1.2, 2.1.7: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^5=\text{C}(\text{O})\text{OEt}$;
 2.1.3, 2.1.8: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^4=\text{R}^5=\text{C}(\text{O})\text{OMe}$;
 2.1.4, 2.1.9: $\text{R}^1=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^5=\text{CN}$;
 2.1.5, 2.1.10: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^4=\text{Ph}$, $\text{R}^5=\text{CN}$

В то же время при проведении реакции О-этил(винил)фосфонита с акрилонитрилом в ГФ в присутствии каталитических количеств заранее приготовленного этилата натрия, не содержащего этанола, реакционная смесь состоит из О-этил(винил)(2-цианэтил)фосфината (2.1.1) и О-этил(2-этоксигил)(2-цианэтил)фосфината (2.1.6) с соотношением 10:1. Это позволило выделить соединение (2.1.1) в виде бесцветной жидкости с выходом 32% (δ_p 36.1 м.д.).



2.1.1

В противоположность предыдущему результату в реакциях О-этил(винил)фосфонита и О-этил(1-фенилэтил)фосфонита с акрилонитрилом и этилакрилатом в этаноле в присутствии избытка этилата натрия образуются практически исключительно О-этил(2-этоксигил)(алкил)фосфинаты (2.1.6, 2.1.7, 2.1.9). В спектрах ЯМР ^{31}P реакционных смесей в этих случаях присутствует по одному сигналу с химическим сдвигом δ_p 51.1, 52.1 и 50.7 м.д. а соединения (2.1.6, 2.1.7, 2.1.9) удается выделить вакуумной разгонкой с выходами 61, 58 и 21% соответственно.

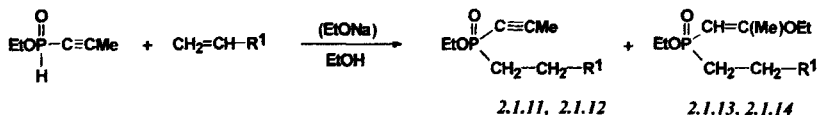


2.1.6, 2.1.7, 2.1.9

Таким образом, в реакциях Пудовика с участием α,β -этиленовых ГФС и активированных алкенов в зависимости от количества алкоголята натрия образуются О-этил(алкил)(алкенил)фосфинаты (2.1.1 - 2.1.5) или О-этил(2-этоксигил)(алкил)фосфинаты (2.1.6 - 2.1.10). Ни в одном случае не установлено образования продуктов циклизации. Последнее обстоятельство связано, вероятно, как с предпочтительностью протонирования карбанионного атома углерода в промежуточно возникающем дипольном ионе по сравнению с нуклеофильным присоединением этого иона к связи $\text{C}=\text{C}$, так и с недостаточной термодинамической выгодностью образования фосфоланового цикла.

Не отмечено образования в заметных количествах циклических продуктов и при взаимодействии α,β -ацетиленового ГФС. О-этил(1-пропинил)фосфонита, с акрилонитрилом и этилакрилатом, несмотря на то, что в большинстве ранее исследованных разнообразных реакций α,β -ацетиленовые производные фосфора проявляют значительно большую склонность к образова-

нию циклов. Более того, реакции *O*-этил(1-пропенил)фосфонита с активированными алкенами в этаноле в присутствии этилата натрия протекают более сложно, чем с участием α,β -этиленовых ГФС. В реакционных смесях, полученных при использовании различных количеств этилата натрия, по данным ЯМР ^{31}P спектроскопии содержится от 3 до 5 продуктов. Среди них присутствуют продукты присоединения ГФС к связи $\text{C}=\text{C}$ алкена – *O*-этилфосфинагы (2.1.11, 2.1.12) (δ_{p} . 16.5-18.0 м.д.) и *O*-этил(2-этокси-1-пропенил)фосфинаты (2.1.13, 2.1.14), которые являются продуктами присоединения этанола к связи $\text{C}\equiv\text{C}$ фосфинатов (2.1.11, 2.1.12) (δ_{p} . 41.0 и 42.5 м.д.).

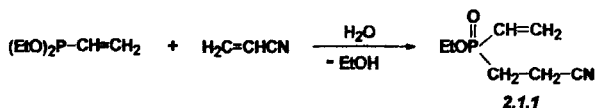


2.1.11, 2.1.13: $\text{R}' = \text{CN}$;

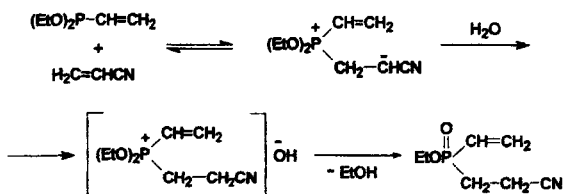
2.1.12, 2.1.14: $\text{R}' = \text{C}(\text{O})\text{OEt}$

2.1.2. Взаимодействие α,β -этиленовых и α,β -ацетиленовых производных трехвалентного фосфора [P(III)] с активированными алкенами и алкинами в присутствии воды

Найдено, что взаимодействие *O,O*-диэтилового эфира винилфосфонистой кислоты с пятикратным избытком акрилонитрила в присутствии эквимолярного количества воды протекает с разогреванием реакционной смеси до 45°C , в то время как в отсутствие воды указанные вещества не реагируют. В реакционной смеси по данным ЯМР ^{31}P присутствуют три фосфорсодержащих соединения с химическими сдвигами δ_{p} 51.9, 36.6 и 6.5 м.д. с относительной интенсивностью 1:10:1 соответственно. Основной сигнал δ_{p} 36.6 принадлежит *O*-этил(винил)(2-цианозтил)фосфинату (2.1.1), который в результате перегонки в вакууме получен с выходом 62%. Физико-химические константы и спектральные (ИК, ЯМР ^{31}P и ^1H) характеристики полностью соответствуют таковым для аналогичного вещества, полученного из ГФС [*O*-этил(винил)фосфонита] (разд. 2.1.1).



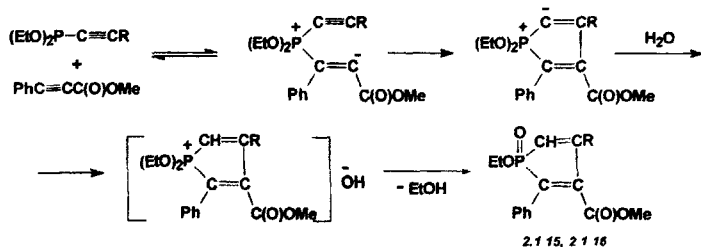
Так как гидролиз *O,O*-диэтил(винил)фосфонита в нейтральной среде протекает крайне медленно, то вероятнее всего, что в данном случае первоначально образуется биполярный ион P^+-C^- . Последний протонируется водой, что обеспечивает сдвиг равновесия между ним и исходными веществами. Дальнейшее дезалкилирование этоксильного радикала, связанного с фосфором, приводит к образованию конечного фосфината и спирта.



Как и в рассмотренных выше реакциях моноалкиловых эфиров с активированными алкенами, в данном случае не наблюдается циклизации бетаина P^+-C-C^- .

В отличие от реакции *O,O*-диэтилового эфира винилфосфонистой кислоты с акрилонитрилом при взаимодействии *O,O*-диалкиловых эфиров α,β -ацетиленовых фосфонистых кислот с активированными алкенами (акрилонитрил, этилакрилат) в аналогичных условиях получить однозначный результат не удалось. Образующиеся в этих случаях реакционные смеси состоят из 4-5 фосфорорганических веществ (по данным ЯМР ^{31}P) без существенного преобладания какого-либо из них.

В то же время в специфических условиях (температура 110°C, растворитель – толуол, медленное прибавление к фосфониту смеси *O*-метилфенилпропиолата и воды) при взаимодействии *O,O*-диэтил(алкинил)фосфонитов с метиловым эфиром фенилпропиоловой кислоты нам удалось впервые получить гетероциклические соединения – замещенные 1-оксо- λ^5 -фосфолы (2.1.15, 2.1.16) с выходом 31% и 44% соответственно.



В спектре ЯМР ^{31}P соединение (2.1.15) представлено сигналом с химическим сдвигом δ_p 47.2 м.д., а соединение (2.1.16) – δ_p 46.8 м.д., характерным для пятичленных фосфорсодержащих гетероциклов с системой связей $C-P(O)-C$. В спектрах ЯМР 1H oleфиновые протоны представлены дублетом δ 6.03 и 6.10 м.д., ($^2J_{PH}$ 25.8 и 25.6 Гц).

Образованию гетероциклов (2.1.15, 2.1.16) в этой реакции способствуют, вероятно, два фактора. Во-первых, присутствие у атома фосфора *O,O*-диалкил(алкинил)фосфонитов алкоксильной группы, которая способна дезалкилироваться в циклическом промежуточном фосфоране с образованием термодинамически выгодной связи $P=O$. Во-вторых, получение в результате реакции достаточно устойчивого фосфола.

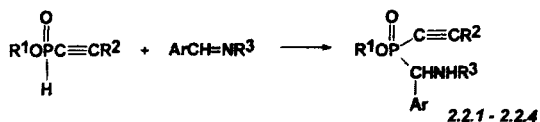
2.2. Реакции α,β -непредельных производных фосфора с азотинами и системой "карбонильное соединение-амин"

2.2.1.1. Реакция Кабачника-Филдса в варианте Пудовика

Установлено, что *O*-алкил(алкинил)фосфониты легко присоединяются по связи $C=N$ азотинов. При этом в зависимости от строения исходных веществ и условий проведения реакции конечными продуктами являются соединения открытого строения, *O*-алкил(алкинил)(α -аминобензил)фосфинаты, или гетероциклические $\Delta^4-1,3\lambda^5$ -азафосфолины.

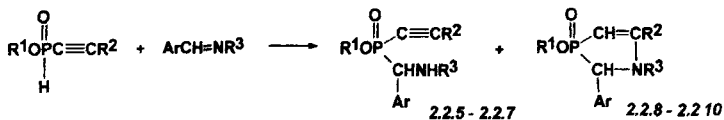
Так, при проведении взаимодействия в бензоле, этаноле или метаноле при 20°C образуются исключительно *O*-алкил(алкинил)(α -аминобензил)фосфинаты

(2.2.1-2.2.4) (δ_p 13 – 20 м. д.) в тех случаях, когда по стерическим или электронным причинам затрудняется возможность нуклеофильного присоединения аминогруппы к β -углеродному атому связи $C\equiv C$. Основными условиями протекания реакции по данному направлению являются присутствие у β -ацетиленового углеродного атома *трет.*-бутильной группы, а у азотетинной группировки заместителей, которые понижают нуклеофильность азота, например, *п*-нитрофенильной группы у углерода и фенильной у азота. Фосфинаты (2.2.1-2.2.4), представляющие собой бесцветные или слабо окрашенные в желтоватый цвет кристаллические вещества, выделены с выходами 70-83 %. При этом фосфинаты (2.2.1, 2.2.2) получены в виде двух диастереомеров, о чем свидетельствует наличие двух сигналов в спектрах ЯМР ^{31}P [δ_p 12.6, 12.9 м.д. для соединения (2.2.1) и 18.0, 20.0 м.д. для соединения (2.2.2)], а также удвоение сигналов в спектрах ЯМР 1H .



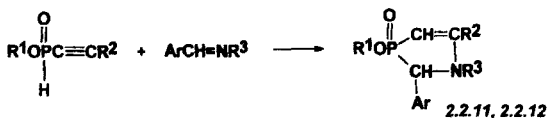
2.2.1 : $R^1 = Et, R^2 = Me, R^3 = Ph, Ar = p-NO_2C_6H_4$; 2.2.2 : $R^1 = Me, R^2 = R^3 = Ar = Ph$;
2.2.3 : $R^1 = Et, R^2 = t-Bu, R^3 = Ar = Ph$; 2.2.4 : $R^1 = Et, R^2 = t-Bu, R^3 = CH_2Ph, Ar = p-Br C_6H_4$

В тех случаях, когда комбинация заместителей R^2, R^3, Ar в молекулах фосфинатов и азотетинных более благоприятна для циклизации, образуется смесь фосфинатов (2.2.5-2.2.7) и азафосфолинов (2.2.8-2.2.10) в разных соотношениях, о чем свидетельствует присутствие двух сигналов в спектре ЯМР ^{31}P в области δ_p 14-19 и 56-58 м д



2.2.5, 2.2.8 : $R^1 = Me, R^2 = t-Bu, R^3 = Me, Ar = Ph$;
2.2.6, 2.2.9 : $R^1 = Me, R^2 = Ph, R^3 = Me, Ar = Ph$; 2.2.7, 2.2.10 : $R^1 = Et, R^2 = Me, R^3 = Ar = Ph$

И наконец, при наличии у β -сп-углеродного атома малообъемного донорного заместителя ($R^2 =$ метил), а у атома азота азотетина электронодонорного заместителя ($R^3 =$ метил, бензил) в реакциях *O*-этил(1-пропинил)фосфонитов с *N*-бензилиденметиламином и *N*-*п*-бромбензилиденбензиламином образуются исключительно азафосфолины (2.2.11, 2.2.12). В каждой из реакционных смесей в спектрах ЯМР ^{31}P присутствует только по одному сигналу в области δ_p 56-58 м.д., характерной для азафосфолинов. Азафосфолины (2.2.11, 2.2.12) выделены с выходами 73 и 70 % соответственно. При этом 1,5-диметил-2-фенил-3-этоксис-3-оксо- Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолин (2.2.11) получен в виде двух диастереомеров, о чем свидетельствуют два сигнала в спектре ЯМР ^{31}P с химическим сдвигом δ_p 58.0 и 57.3 м.д., а также удвоение сигналов в спектре ЯМР 1H .



2.2.11 : $R^1 = Et, R^2 = R^3 = Me, Ar = Ph$; 2.2.12 : $R^1 = Et, R^2 = Me, R^3 = CH_2Ph, Ar = p-Br C_6H_4$

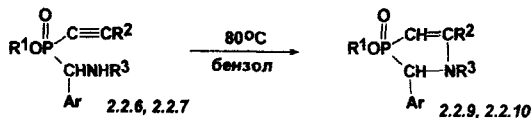
В обобщенном виде данные о составе продуктов рассмотренных реакций представлены в таблице 2.1

Таблица 2.1.

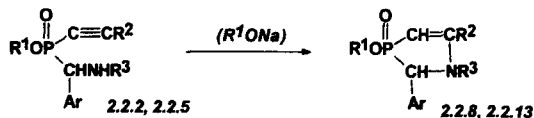
Соотношение продуктов взаимодействия *O*-алкил(алкинил)-фосфонитов, $R^1OP(O)(H)C\equiv CR^2$, с азометинами, $ArCH=NR^3$, при $20^\circ C$

R ¹	R ²	R ³	Ar	Фосфинаты, %	Азафосфолины, %
Et	Me	Me	Ph	-	100
Et	Me	CH ₂ Ph	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	-	100
Et	Me	Ph	Ph	35	65
Me	Ph	Me	Ph	50	50
Me	<i>t</i> -Bu	Me	Ph	80	20
Et	Me	Ph	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	100	-
Me	Ph	Ph	Ph	100	-
Et	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	100	-
Et	<i>t</i> -Bu	CH ₂ Ph	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	100	-

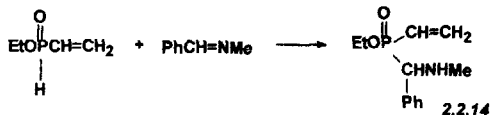
При проведении реакции в более жестких условиях содержание циклических продуктов существенно возрастает. Так, при кипячении в бензоле в течение 6 часов реакционных смесей, полученных при взаимодействии *O*-метил(2-фенилэтинил)фосфонита с *N*-бензилиденметиламином и *O*-этил(1-пропинил)фосфонита с *N*-бензилиденфениламином наблюдали исчезновение в спектрах ЯМР ³¹P сигнала в области δ_p 14-19 м.д., соответствующей фосфинатам (2.2.5-2.2.7). и с выходом 55 и 58% выделены соответствующие азафосфолины (2.2.9 и 2.2.10).



В то же время соотношение интенсивностей сигналов в реакционной смеси, полученной при взаимодействии *O*-метил(3,3-диметил-1-бутинил)фосфонита с *N*-бензилиденметиламином (R² = *трет*-бутил) в результате кипячения в бензоле практически не изменялось. Учитывая, что при повышении жесткости условий возрастает вероятность образования циклических продуктов, взаимодействие *O*-метил(2-фенилэтинил)фосфонита с *N*-бензилиденметиламином было осуществлено нами и в отсутствие растворителя. Реакция при этом протекала с разогреванием реакционной смеси до 110°C и приводила к получению исключительно азафосфолина (2.2.9) (выход 68%). В присутствии алколюлятов натрия и при нагревании до 40-50°C удалось получить азафосфолины (2.2.13, 2.2.8) (выход более 50%) из фосфинатов (2.2.2, 2.2.5).



В отличие от моноалкиловых эфиров ацетиленовых фосфонистых кислот их этиленовые аналоги не образуют продуктов циклоприсоединения в реакциях с азометинами даже в самых благоприятных условиях. Так, *O*-этил(винил)фосфонит при взаимодействии с *N*-бензилиденметиламином в эфире при 20°C приводит исключительно к *O*-этил(винил)(α -метиламинобензил)фосфинату (2.2.14) (δ_P 34.5 м.д., выход 54%).

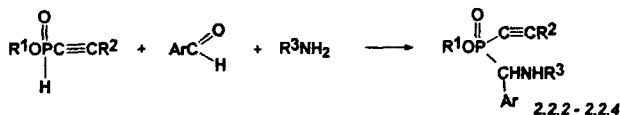


Таким образом, в данном случае, как и в ранее исследованных реакциях моноалкиловых эфиров α,β -неспредельных фосфонистых кислот с карбонильными соединениями, обнаружилась более низкая способность к циклообразованию этиленовых производных по сравнению с ацетиленовыми. Это может служить подтверждением нуклеофильного характера стадии циклизации. Необходимо отметить, что попытка получить продукт циклизации фосфината (2.2.14) в более жестких условиях не привела к успеху.

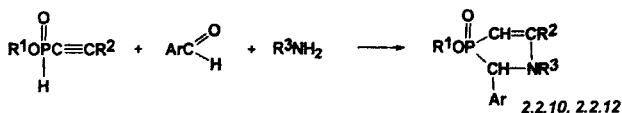
2.2.1.2. Взаимодействие *O*-алкил(алкинил)фосфонитов с системой "карбонильное соединение-амин" (реакция Кабачника-Филдса)

Взаимодействие *O*-алкил(алкинил)фосфонитов с ароматическими альдегидами и первичными аминами (вариант «классической» реакции Кабачника-Филдса) осуществляли путем кипячения реакционной смеси в бензоле в течение 3 часов. При этом в качестве карбонильных соединений и аминов использованы те же ароматические альдегиды и первичные ароматические и жирноароматические амины, из которых были получены азометины, исследованные в реакциях с *O*-алкил(алкинил)фосфонитами (раздел 2.2.1.1.1).

Установлено, что в качестве конечных продуктов в реакциях с участием таких трех реакционных систем, как *O*-метил(1-фенилэтинил)фосфонит – бензальдегид – анилин, *O*-этил(3,3-диметил-1-бутинил)фосфонит – бензальдегид – анилин и *O*-этил(3,3-диметил-1-бутинил)фосфонит – *n*-бромбензальдегид – бензиламин образуются соединения открытого строения – *O*-алкил(алкинил)(α -аминобензил)фосфинаты (2.2.2-2.2.4). В спектрах ЯМР ^{31}P реакционных смесей в каждом случае содержится единственный сигнал в области δ_P 16-20 м.д., характерный для этих соединений.



При взаимодействии *O*-этил(1-пропинил)фосфонита с системами «бензальдегид – анилин» и «*n*-бромбензальдегид – бензиламин» образуются исключительно азафосфолины (2.2.10, 2.2.12). По данным ЯМР ^{31}P спектроскопии в каждой из реакционных смесей присутствует только по одному сигналу в области δ_P 56-58 м.д., типичной для этих гетероциклов.

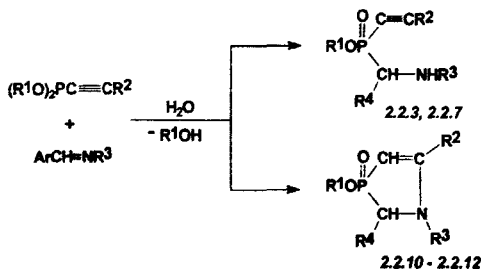


Фосфинаты (2.2.2-2.2.4) выделены с выходами 67-75%. а азафосфолины (2.2.10, 2.2.12) – 64%, что мало отличается от выходов этих же соединений, полученных в реакциях аналогичных фосфонитов с азометинами, имеющими те же радикалы у атомов С и N, что и в молекулах альдегидов и аминов. Температуры плавления и спектральные (ИК, ЯМР ^1H и ^{31}P) характеристики веществ, полученных двумя методами, идентичны.

Таким образом, «классическая» реакция Кабачника-Филдса является таким же продуктивным методом получения ацилированных α -аминобензилфосфинатов и азафосфолинов, как и реакция Пудовика. В каждом из исследованных случаев строение конечных продуктов, полученных разными методами, не отличается и определяется одними и теми же структурными особенностями реагентов, рассмотренными в предыдущем разделе 2.2.1.1.

2.2.2. Взаимодействие диалкиловых эфиров алкинилфосфонистых кислот с азометинами в присутствии воды

Нами установлено, что в отсутствие воды даже длительное нагревание при 80°C О,О-диэфиров алкинилфосфонистых кислот с N-бензилиденариламинами не вызывает изменения состава исходной реакционной смеси. Однако в присутствии воды уже при 20°C в тетрагидрофуране или бензоле с заметной скоростью и небольшим экзотермическим эффектом происходит взаимодействие оснований Шиффа с О,О-диалкил(алкинил)фосфонитами. В этих условиях, как и в рассмотренных выше реакциях ГФС с азометинами, образуются соединения открытого [О-алкил(α -аминобензил)фосфинаты (2.2.3, 2.2.7)] или циклического [Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолины (2.2.10-2.2.12)] строения, а также смеси этих продуктов.



В ИК спектрах реакционных смесей фосфинатам (2.2.3, 2.2.7) соответствуют полосы поглощения связи $\text{C} \equiv \text{C}$ ($2180\text{-}2200\text{ см}^{-1}$) и группы NH (3300 см^{-1}), а гетероциклам (2.2.10-2.2.12) — связи $\text{C} = \text{C}$ ($1590\text{-}1600\text{ см}^{-1}$). В спектрах ЯМР ^{31}P сигналы с химическим сдвигом δ_{P} 56-60 и 14-19 м.д. относятся к резонансу ядер фосфора соединений азафосфолинового и фосфинатного строения соответственно.

Полученные результаты указывают на то, что как и в описанных выше реакциях с участием ГФС, образование циклических продуктов определяется,

главным образом, строением заместителя R^2 у β -углеродного атома связи $C\equiv C$ и природой радикала R^3 у атома азота. (табл. 2.2). Так, содержание циклических продуктов (2.2.10-2.2.12) в смеси уменьшается с увеличением стерических препятствий, создаваемых заместителем R^2 , от метила *к трет.*-бутилу. С другой стороны, содержание гетероциклов в смеси уменьшается при замене у атома азота азометина электронодонорных групп (метильной и бензильной) на фенильную, понижающую нуклеофильные свойства этого атома.

Из реакционных смесей № 1, 2, 4, в которых образуется практически единственный продукт, соответствующие азафосфины (2.2.11, 2.2.12) и фосфинат (2.2.3) выделены с выходами 60-90%. Реакционная смесь № 3 была подвергнута кипячению в бензоле в течение 6 часов. При этом в спектре ЯМР ^{31}P отмечено исчезновение сигнала δ_p 18.3 м.д., соответствующего фосфинагу (2.2.7), при сохранении сигнала δ_p 56.9 м.д. В результате из этой смеси с выходом 54% выделен азафосфолин (2.2.10).

Таблица 2.2.

Соотношение продуктов взаимодействия О,О-диалкил(алкинил)фосфонитов $(R^1O)_2PC\equiv CR^2$, с азометинами, $ArCH=NR^3$, при 20°C в ГФ или бензоле

№ смеси	R^1	R^2	R^3	Ar	Фосфинаты, % (номер)	Азафосфолины,
						% (номер)
1	Et	Me	Me	Ph	-	100 (2.2.11)
2	Et	Me	CH_2Ph	<i>p</i> - BrC_6H_4	-	100 (2.2.12)
3	Et	Me	Ph	Ph	33 (2.2.7)	67 (2.2.10)
4	Et	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	100 (2.2.3)	-

Константы и спектральные характеристики соединений (2.2.10 -2.2.12) полностью совпадают с характеристиками аналогичных веществ, полученных по реакциям Кабачника-Филдса или Пудовика.

Таким образом, взаимодействие О,О-диалкиловых эфиров алкинилфосфонистых кислот с азометинами в присутствии воды приводит принципиально к тем же конечным продуктам, что и в реакциях аналогичных азометинов с О-моноалкиловыми эфирами алкинилфосфонистых кислот, имеющими одинаковые радикалы у β -углеродного атома связи $C\equiv C$ (раздел 2.2.1.1.1).

Что касается механизма исследованных реакций, то взаимодействие О,О-диалкил(алкинил)фосфонитов с азометинами в присутствии воды может протекать по двум маршрутам, различающимся ролью воды.

В соответствии с **первым (схема1)** вода выступает в качестве протонодора по отношению к первоначально возникающему биполярному иону (2а) или циклическому илиду (2б).

В соответствии со **вторым (схема2)** маршрутом первоначально происходит гидролиз О,О-диалкил(алкинил)фосфонитов до соответствующих моноэфиров (ГФС). Затем осуществляется присоединение ГФС к азометинам по схеме реакции Пудовика. При этом реакция либо останавливается на стадии образования О-алкил(алкинил)(α -аминобензил)фосфинатов (2.2.3, 2.2.7), либо сопровождается циклизацией таких фосфинатов до Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолинов (2.2.11, 2.2.12).

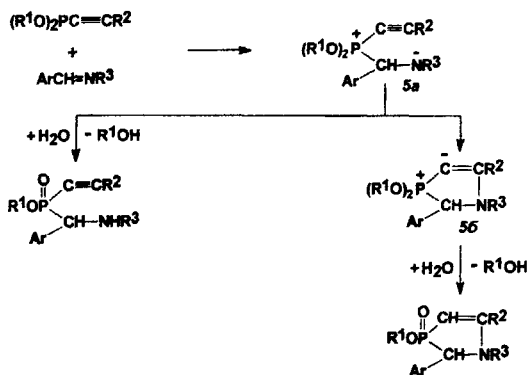
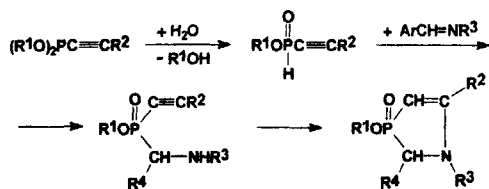


Схема 2



Возможность реализации второй схемы фактически подтверждается представленными в разделе 2.2.1.1.1. данными о реакциях моноэфиров алкинилфосфонистых кислот с азометинами. Действительно, взаимодействие ГФС с азометинами в сопоставимых условиях приводит к образованию тех же самых продуктов и приблизительно с теми же соотношениями ациклических и циклических изомеров, что и в реакциях с участием полных эфиров.

В то же время нами установлено, что нейтральный гидролиз полных эфиров алкинилфосфонистых кислот при 20°C протекает с очень низкими скоростями (период полупревращения более 24 часов). Этот факт свидетельствует в пользу первой схемы взаимодействия О,О-диалкил(алкинил)фосфонитов с азометинами.

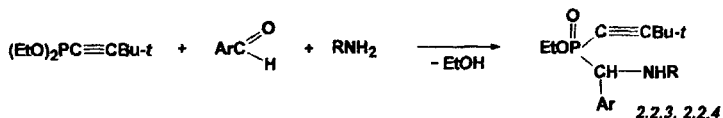
В действительности в зависимости от строения реагирующих веществ и условий проведения реакций могут реализоваться обе схемы взаимодействия О,О-диалкил(алкинил)фосфонитов с азометинами в присутствии воды.

2.2.3. Взаимодействие О,О-диалкиловых эфиров алкинилфосфонистых кислот с системой «карбонильное соединение – амин»

В реакциях О,О-диалкиловых эфиров алкинилфосфонистых кислот с системой «карбонильное соединение - первичный амин» в качестве карбонильных соединений и аминов использованы те же ароматические альдегиды и первичные амины, из которых были получены азометины, исследованные в реакциях как с О-моноалкиловыми эфирами алкинилфосфонистых кислот (разделы 2.2.1.1.1, 2.2.1.2), так и с О,О-диалкиловыми эфирами алкинилфосфонистых кислот в присутствии воды (раздел 2.2.2).

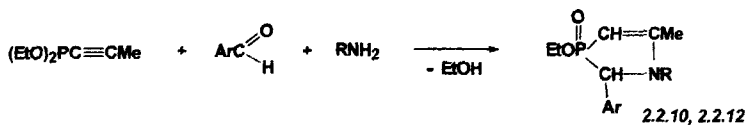
Взаимодействие О,О-диалкил(алкинил)фосфонитов с ароматическими альдегидами и первичными аминами в бензоле происходит с разогреванием реакционной смеси от 20°C до 40-45°C.

В реакциях с участием таких систем, как О,О-диэтил(3,3-диметил-1-бутинил)фосфонит – бензальдегид – анилин и О,О-диэтил(3,3-диметил-1-бутинил)фосфонит – *n*-бромбензальдегид – бензиламин получены соединения открытого строения - О-этил(3,3-диметил-1-бутинил)(α -аминобензил)фосфинаты (2.2.3, 2.2.4) с выходом 87 и 82% соответственно.



2.2.3: $\text{Ar} = \text{R} = \text{Ph}$; 2.2.4: $\text{Ar} = p\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$

Реакционные смеси из О,О-диэтил(1-пропинил)фосфонита – бензальдегида – анилина и О,О-диэтил(1-пропинил)фосфонита – *n*-бромбензальдегида – бензиламина по окончании экзотермического эффекта подвергали кипячению в бензоле в течение 3 часов. В результате с выходами 67 и 72% соответственно выделены замещенные Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолины (2.2.10, 2.2.12).



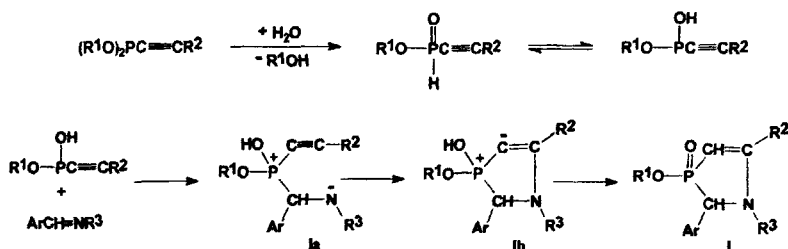
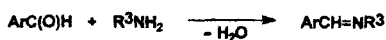
2.2.10: $\text{Ar} = \text{R} = \text{Ph}$; 2.2.12: $\text{Ar} = p\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$

Идентичность синтезированных соединений (2.2.3, 2.2.4) и (2.2.10, 2.2.12) аналогичным веществам, полученным другими путями (разд. 2.2.1.1, 2.2.1.2 и 2.2.2) установлена по отсутствию депрессии температуры плавления и совпадению всех спектральных (ИК, ЯМР ^1H , ^{31}P) характеристик.

Таким образом, реакции О,О-диалкиловых эфиров алкинилфосфонитных кислот с системой «карбонильное соединение – первичный амин» представляет собой расширение реакции Кабачника-Филдса и может быть использован в тех случаях, когда получение эфиров кислот Р(III) является более простым по сравнению с их гидрофосфорильными аналогами.

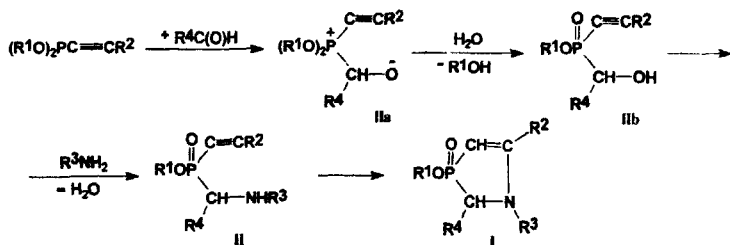
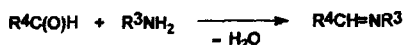
Найденный нами способ синтеза фосфинатов и Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолинов представляет собой совокупность протекающих в одном реакторе параллельно-последовательных реакций, которые, по нашему мнению, могут быть описаны тремя схемами.

В соответствии с первой вначале, вероятно, образуется азометин. Выделившаяся при этом вода гидролизует полный эфир алкинилфосфонитной кислоты до ГФС, который затем реагирует с азометином по реакции Пудовика (интермедиат Ia). Благодаря наличию связи $\text{C} \equiv \text{C}$, процесс присоединения ГФС к азометину при благоприятных структурных особенностях реагирующих веществ может сопровождаться внутримолекулярной циклизацией интермедиата Ia в циклический илид Ib, который в результате внутримолекулярного протонирования и приводит к конечному продукту I.



В тех случаях, когда замыкание гетероцикла в результате внутримолекулярного нуклеофильного присоединения затрудняется по электронным или стерическим причинам (наличие у β -углеродного атома связи $\text{C}\equiv\text{C}$ трет-бутильной группы, присутствие арильных заместителей у атома азота) конечными продуктами являются ациклические ацетиленовые α -аминофосфинаты. В этих случаях, вероятно, стабилизация бетаина $\text{P}^+-\text{C}-\text{N}^-$ (Ia) происходит путем протонирования азота водородом группы POH.

В соответствии со второй схемой в результате нуклеофильной атаки атома трехвалентного фосфора на карбонильный атом альдегида возможно первоначальное образование биполярного иона $\text{P}^+-\text{C}-\text{O}^-$ (IIa). Этот бетаин протонируется затем выделяющейся при получении азометина водой, что приводит к α -гидроксифосфинату (IIb). Далее при действии амина на α -гидроксифосфинат (IIb) в результате замещения гидроксильной группы на аминогруппу образуется α -аминофосфинат (II), который является конечным продуктом или циклизуется в азафосфин (I). Возникающая при образовании фосфината (II) вода участвует затем в превращении интермедиата (IIa) в соединение (IIb).



Согласно третьей схеме первоначально возникает азометин, а затем реакция развивается по направлению, приведенному на стр. 14.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что ацетиленовые α -аминофосфинаты (2.2.1-2.2.4) и 3-алкокси-3-оксо- Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфины (2.2.8-2.2.13) могут быть получены на основе ацетиленовых производных фосфора четырьмя способами:

1. взаимодействием О-алкиловых эфиров алкинилфосфонистых кислот с системой «карбонильное соединение – амин» (реакция Кабачника-Филдса);
2. взаимодействием О-алкиловых эфиров алкинилфосфонистых кислот с азометинами (вариант Пудовика реакции Кабачника-Филдса);
3. взаимодействием О,О-диалкиловых эфиров алкинилфосфонистых кислот с азометинами в присутствии воды;
4. взаимодействием О,О-диалкиловых эфиров алкинилфосфонистых кислот с системой «карбонильное соединение – амин».

Выходы конечных продуктов, полученных этими четырьмя различными способами, незначительно отличаются друг от друга (табл. 2.3).

В то же время взаимодействие О,О-диалкиловых эфиров алкинилфосфонистых кислот с системой «карбонильное соединение – амин» (новый предложенный нами вариант реакции Кабачника-Филдса) соединяет в одном реакторе три процесса: получение ГФС, азометина и целевых продуктов, что является несомненным преимуществом по сравнению с другими способами.

Сравнение выходов замещенных α -минобензилфосфинатов (2.2.1-2.2.4) и 3-алкокси-3-оксо- Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолинов (2.2.8-2.2.12), полученных по реакциям Пудовика (I) и Кабачника-Филдса (II), а также взаимодействием диалкиловых эфиров ацетиленовых фосфонистых кислот с азометинами в присутствии воды (III) и с системой «альдегид-амин» (IV)

Таблица 2.3.

№ соед.	R ¹	R ²	R ³	Ag	Выход, %			
					I	II	III	IV
2.2.1	Et	Me	Ph	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	79	-	-	-
2.2.2	Me	Ph	Ph	Ph	70	67	-	-
2.2.3	Et	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	83	75	90	87
2.2.4	Et	<i>t</i> -Bu	PhCH ₂	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	78	74	-	82
2.2.8	Me	<i>t</i> -Bu	Me	Ph	53	-	-	-
2.2.9	Me	Ph	Me	Ph	68	-	-	-
2.2.10	Et	Me	Ph	Ph	58	64	54	67
2.2.11	Et	Me	Me	Ph	73	-	84	-
2.2.12	Et	Me	PhCH ₂	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	70	64	60	72

Полученные в работе О-алкил(алкинил)(α -аминобензил)фосфинаты (2.2.1-2.2.4), О-этил(винил)(α -метиламинобензил)фосфинат (2.2.14) и замещенные 3-алкокси-3-оксо- Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолины (2.2.8-2.2.13) представляют собой бесцветные или слегка желтоватые кристаллические вещества. Их состав и строение установлены на основании данных элементного анализа, ИК, ЯМР ³¹P, ¹H, ¹³C спектроскопии.

По данным ЯМР спектроскопии фосфинаты (2.2.1, 2.2.2) получены в виде смеси двух стереоизомеров, а фосфинаты (2.2.3, 2.2.4) – одного. В спектре ЯМР ³¹P соединения (2.2.1, 2.2.2) характеризуются парами сигналов (δ_r 12.6, 12.9 и 18.0, 20.0 м.д. соответственно), а соединения (2.2.3, 2.2.4) – одним (δ_r 15.9 и 15.8 м.д. соответственно). В спектрах ЯМР ¹H фосфинатов (2.2.1, 2.2.2) сигналы метинового протона группы РСН представлены двумя дублетами: δ 4.80 м.д.,

$^2J_{PH}$ 22.5 Гц и δ 4.75 м.д., $^2J_{PH}$ 24.0 Гц для соединения (2.2.1); δ 4.70 м.д., $^2J_{PH}$ 18.0 Гц и δ 4.77 м.д., $^2J_{PH}$ 19.5 Гц для соединения (2.2.2). Сигналы протонов метоксильной группы соединения (2.2.2) также представлены двумя дублетами (δ 3.53, 3.62 м.д., $^3J_{PH}$ 12.0 Гц). Метиновые протоны группы РСН фосфинатов (2.2.3, 2.2.4) проявляются одним дублетом с химическими сдвигами δ 3.98 и 4.72 м.д. ($^2J_{PH}$ 17.0 и 18.0 Гц) соответственно.

Азафосфолины (2.2.8, 2.2.9, 2.2.12) выделены в виде одного изомера. В этих случаях в спектрах ЯМР 1H протоны метоксильных групп гетероциклов (2.2.8, 2.2.9) представлены дублетными сигналами (δ 3.57 и 3.97 м.д., $^3J_{PH}$ 12 и 10 Гц соответственно), а метильные протоны этоксильной группы соединения (2.2.12) – одним триплетом (δ 0.75 м.д.). Сигналы протонов, связанных с sp^2 -гибридизованным атомом углерода гетероцикла, во всех трех соединениях (2.2.8, 2.2.9, 2.2.12) проявляются дублетами с характерными КССВ $^2J_{PH}$ (δ 4.1-4.7 м.д., $^2J_{PH}$ 14-17 Гц) и метиновыс протоны (δ 3.6-4.5 м.д., $^2J_{PH}$ 15-16 Гц). Азафосфолины (2.2.10, 2.2.11, 2.2.13) выделены в виде смеси двух диастереомеров. В этом случае наблюдается удваивание сигналов протонов алкоксильных групп и групп РСН, СН=.

Однозначно структура гетероциклических соединений (2.2.8-2.2.13) доказана на примере 1-метил-3-метокси-3-оксо-2,5-дифенил- Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолина (2.2.9) с помощью рентгеноструктурного анализа. Найдено, что молекула в кристалле находится в виде двух конформаций А и Б, обусловленных неодинаковым их окружением (влиянием сил кристаллической упаковки). Гетероцикл молекулы А имеет конформацию C^2 -конверта. Фрагмент $P^3C^4N^1$ плоский в пределах 0.003(6) Å, отклонение атома C^2 от этой плоскости составляет 0.186(6) Å. Гетероцикл молекулы Б плоский в пределах 0.018(6) Å. Длины соответствующих связей в независимых молекулах А и Б в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы, валентные углы также различаются незначительно.

Молекулярная структура 1-метил-3-метокси-3-оксо-2,5-дифенил- Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолина (2.2.9) (конформация А – рис. 2.1 и конформация Б – рис. 2.2)

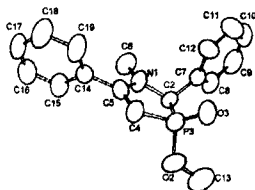


Рис. 2.1

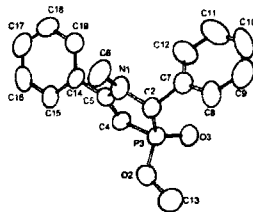


Рис.2.2.

ВЫВОДЫ

1. Установлены важнейшие факторы, определяющие направление взаимодействия и структуру конечных продуктов в реакциях моноалкиловых эфиров α,β -непредельных фосфонистых кислот с активированными алкенами, алкинами, азометинами и системами «ароматический альдегид – первичный амин».

2. В присутствии алкоголятов натрия неполные эфиры α,β -этиленовых фосфонистых кислот взаимодействуют с активированными алкенами с образованием продуктов Р-С присоединения. В среде ТГФ конечными продуктами являются этиленовые фосфинаты, а в спирте – 2-этоксипропилфосфинаты, которые образуются в результате присоединения молекулы спирта к первоначально возникающим этиленовым фосфинатам.

3. Этиленовые фосфинаты образуются также в реакциях полных эфиров α,β -этиленовых фосфонистых кислот с активированными алкенами в присутствии воды.

4. В специально подобранных условиях при взаимодействии О,О-диалкиловых эфиров α,β -ацетиленовых фосфонистых кислот с метилловым эфиром фенилпропиоловой кислоты получены замещенные 1-оксо- λ^3 -фосфолы, что является первым примером гетероциклизации в ряду подобных реакций.

5. Найдено, что при взаимодействии неполных эфиров α,β -ацетиленовых фосфонистых кислот с азометинами при 20°C конечными продуктами в зависимости от строения исходных веществ являются соединения открытого (ацетиленовые α -аминофосфинаты) или циклического (замещенные Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолины) строения. Образованию гетероциклов способствует наличие малообъемного электронодонорного заместителя у β -углеродного атома связи $C\equiv C$, а также таких заместителей у С- и N-атомов азометина, которые повышают нуклеофильность атома азота. Вероятность образования Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолинов возрастает при нагревании реакционной смеси или добавлении к ней алкоголята натрия. Неполные эфиры α,β -этиленовых фосфонистых кислот при взаимодействии с азометинами в аналогичных условиях продуктов циклизации не образуют.

6. Установлено, что ацетиленовые α -аминофосфинаты и замещенные Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолины могут быть получены также еще тремя способами: взаимодействием моноалкиловых эфиров алкинилфосфонистых кислот с системой «карбонильное соединение – амин» (реакция Кабачника-Филдса), а также взаимодействием О,О-диалкиловых эфиров алкинилфосфонистых кислот с азометинами в присутствии воды или с системой «карбонильное соединение – амин». Последние два способа представляют собой принципиально новые подходы к синтезу ацетиленовых α -аминофосфинатов и замещенных Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолинов.

7. Получены новые данные о возможности использования α,β -непредельных производных фосфора в качестве исходных веществ для синтеза фосфорсодержащих соединений открытоцепного и гетероциклического строения. Разработаны новые препаративные методы синтеза различных типов фосфорорганических соединений, в том числе функционализированных непредельных фосфинатов, λ^5 -фосфолов, Δ^4 -1,3 λ^5 -азафосфолинов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Взаимодействие неполных эфиров α,β -ацетиленовых фосфонистых кислот с азометинами / Ю.Г.Тришин, И.В.Коновалова, Б.Ф.Мингазова, В.И.Маслов // Тез.

докл. IX Междунар. симпозиума по химии фосфора, Санкт-Петербург, 16-20 мая, 1993. - С. 123

2. Реакции α,β -непредельных гидрофосфорильных соединений с карбонильными соединениями и азометинами в качестве нового подхода к синтезу фосфорсодержащих гетероциклов / Ю.Г.Тришин, И.В.Коновалова, Б.Ф.Мингазова, В.И.Маслов, М.В.Воробьев // Тез. докл. Симпозиума по органической химии "Петербургские встречи-95". - Санкт-Петербург. - 21-24 мая, 1995. - С.166-167.

3. Reactions of α,β -unsaturated hydrophosphoryl compounds with carbonyl compounds and azomethynes as new approach to the synthesis of phosphorus heterocycles / Yu.G.Trischin, I.V.Konovalova, B.F.Mingazova, V.I.Maslov, M.V.Vorobiov // XIII th International conference on phosphorus chemistry - ICPC. - Jerusalem, Israel. - july 16-21, 1995. - Abstracts. - P.194.

4. New method of synthesis of heterocycles by reactions α,β -acetylenic derivatives of trivalent phosphorus with carbonyl compounds and azomethynes in presence of proton donors / Yu.G.Trischin, I.V.Konovalova, L.A.Burnaeva, I.S.Dokuchaeva, B.Ph.Mingazova, M.V.Vorobiov, V.I.Maslov, V.I.Namestnikov, V.K.Belsky // 11th International conference on organic synthesis (ICOS-11). - Amsterdam, Netherlands. - june 30 - july 4, 1996. - Abstracts. - P.467.

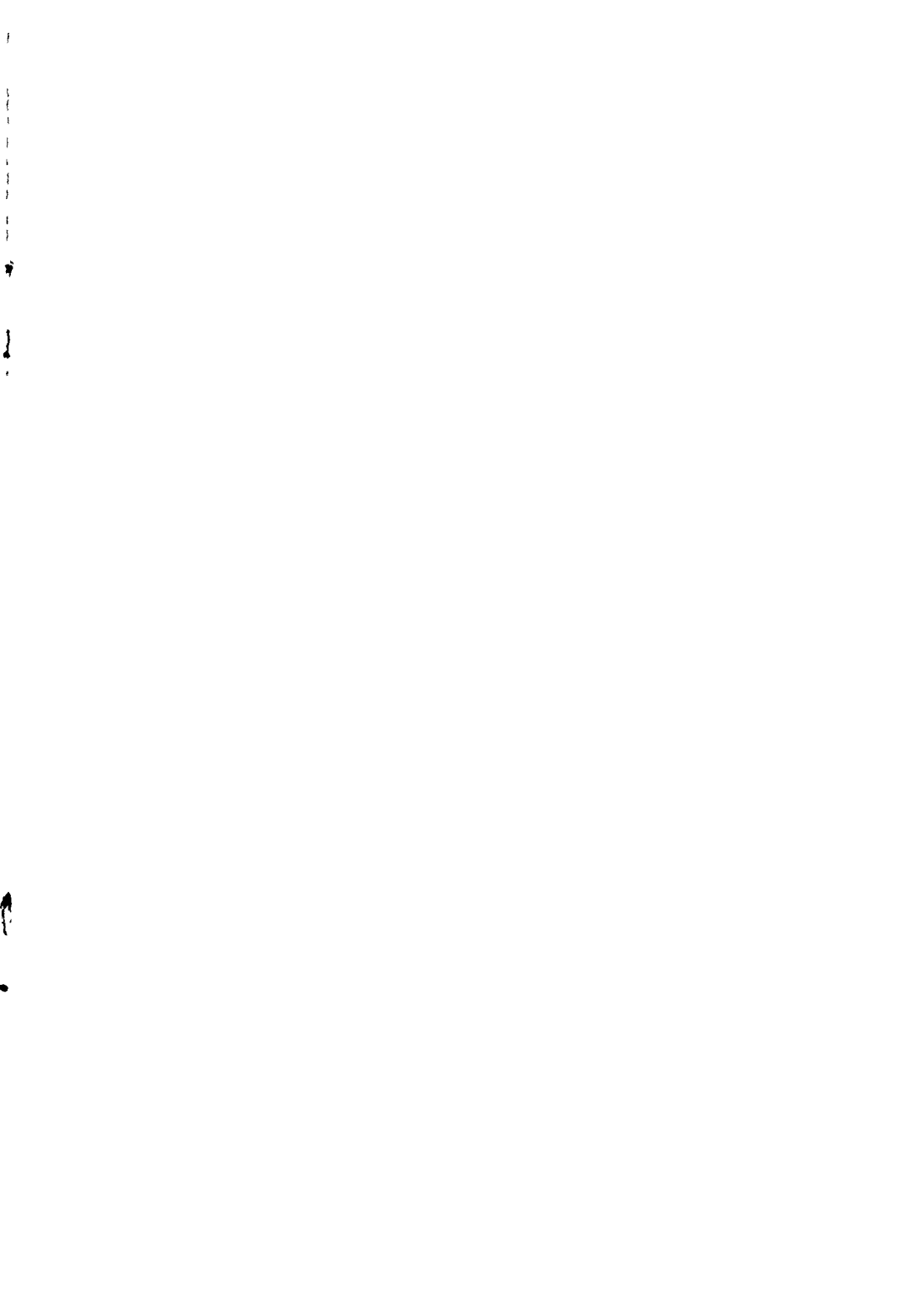
5. Reactions of α,β -unsaturated hydrophosphoryl compounds with bifunctional reagents / Yu.G.Trischin, I.V.Konovalova, B.F.Mingazova, M.V.Vorobiov, V.I.Maslov, L.A.Burnaeva, V.I.Namestnikov, V.K.Belsky // XI International conference on chemistry of phosphorus compounds (ICPCP-XI). - Kazan, Russia - september 8-13, 1996. - Abstracts. - P.65.

6. Тришин Ю.Г., Маслов В.И. О-Акил(алкинил)фосфониты в реакции Кабачника-Филдса // Известия АН. Серия химическая. - 1998. - № 10. - С.2104-2106.

7. Новые направления синтеза фосфорсодержащих гетероциклов / Ю.Г.Тришин, В.И.Наместников, И.В.Коновалова, Б.Ф.Мингазова, М.В.Воробьев, Л.А.Бурнаева, Л.А.Тамм, В.И.Маслов, В.К.Бельский // Тез. докл. Всероссийской конференции "Химия фосфорорганических соединений и перспективы ее развития на пороге XXI века". - Москва. - 15-17 сентября 1998. - С. 23

8. Тришин Ю.Г., Маслов В.И., Смирнова А.Н. Новый вариант реакции Кабачника-Филдса // Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов, Сб. научных трудов. Саратов: Научная книга. - 2004. - С. 272-274.

9. Тришин Ю.Г., Наместников В.И., Маслов В.И. Взаимодействие О,О-диэтил(2-фенилэтинил)фосфонита с метиловым эфиром фенилпропиоловой кислоты // Журнал общей химии. - 2005. - Т.75, вып. 3. - С. 518-519.



05 - 2 2 7 8 1

РНБ Русский фонд

2006-4

26457