

Вильямс На правах рукописи

СМОЛИНА ИРИНА НИКОЛАЕВНА

**ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ
О-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗ-
ВОДНЫХ С ХЛОРИДАМИ ФОСФОРА (III-V)**

02 00 03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Казань – 2008

Работа выполнена на кафедре химии в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Чувашский государственный педагогический университет им И Я Яковлева»

| | |
|-----------------------|---|
| Научный руководитель | доктор химических наук, доцент Митрасов Юрий Никитич |
| Официальные оппоненты | доктор химических наук, профессор Самуилов Яков Дмитриевич доктор химических наук, профессор Льщиков Анатолий Николаевич |
| Ведущая организация | Казанский государственный университет имени В И Ульянова-Ленина |

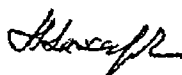
Защита состоится «27» июня 2008 г в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212 080 07 при Казанском государственном технологическом университете по адресу 420015, Казань, ул К Маркса, 68, А-330

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета

Электронный вариант автореферата размещен на сайте Казанского государственного технологического университета [http //www kstu ru](http://www.kstu.ru)

Автореферат разослан «29» мая 2008 г

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Захаров В М

Общая характеристика работы

Актуальность. Органические соединения фосфора (ОСФ) открыты более 100 лет назад. По числу известных соединений, многообразию структур и их значению в биохимических процессах фосфор соперничает с углеродом. Многие ОСФ нашли самое разнообразное применение в промышленности, сельском хозяйстве, в медицине и в быту. Несмотря на это пока лишь незначительное количество производимого фосфора расходуется на получение органических производных. Причем, подавляющее большинство как промышленных, так и природных ОСФ относится к эфирам фосфорной кислоты, и только отдельные из них содержат одну или несколько фосфор-углеродных связей.

Один из общих методов получения соединений с С-Р связью базируется на взаимодействии хлоридов фосфора (III-V) с различными органическими соединениями. Достоинствами этого метода является доступность исходных реагентов, мягкие условия реакции, а также возможность варьирования строения конечных ОСФ. Особенно перспективно использование реакций различных нуклеофильных реагентов (алкены, алкадиены, алкины, простые, и сложные эфиры, тиоэфиры, амины и т.д.) с пентахлоридом фосфора а также органилхлорфосфоранами. Однако, несмотря на обширный экспериментальный материал, аллильные производные различных классов органических соединений, в отличие от винильных, в этих реакциях изучены недостаточно. Анализ имеющихся литературных данных показал, что в большинстве известных случаев они ведут себя своеобразно. Поэтому с большой долей уверенности можно предположить вероятность нетрадиционного реагирования неизученных ранее аллильных систем с хлоридами фосфора. В связи с этим исследования в указанном направлении представляются весьма актуальными, поскольку позволяют расширить теоретические представления о синтетических возможностях реакций фосфорилирования, а также получить новые ОСФ с неизвестным ранее практически полезными свойствами. В связи с этим объектом исследований в настоящей работе является изучение взаимодействия новых О-функционализированных аллильных производных с хлоридами трех-, четырех и пятикоординированного фосфора и свойств полученных соединений.

Цель работы. Исследование закономерности реакций алифатических, циклических и сложных эфиров, содержащих аллильную группу, с хлоридами фосфора (III-V).

Для достижения поставленной цели планировалось выполнение следующих **задач**

- изучение химического поведения 3-аллилокси-2-метил-1-пропена, аллилалканоатов, аллилоксициклоалканов, аллилоксиоксирана в реакциях с хлоридами три-, тетра- и пятикоординированного фосфора,
- установление синтетических возможностей реакций карбонильных соединений оксиранов и хлористого сульфурила с алкилтрихлорфосфоний гексахлорфосфоратами, трихлор- и диэтрихлорфосфоранами,

- исследование строения и оценка биологической активности синтезированных ациклических, карбо- и гетероциклических фосфорорганических соединений

Научная новизна и практическая значимость. Впервые проведены систематические исследования реакций аллиловых эфиров 2-метил-2-пропенола-1, этиленгликоля, карбоновых кислот и 2,3-эпскипропанола-1 с пятихлористым фосфором. Показано, что фосфорилирование 3-аллилокси-2-метил-1-пропена протекает по более нуклеофильной изопрופןильной группе и сопровождается внутримолекулярным взаимодействием эфирной и трихлорфосфониевой групп, проводящее к формированию 1,2-оксафосфол-3-енового цикла. Установлено, что фосфорилирование аллилалканоатов протекает с участием как С- так и О-нуклеофильных центров и сопровождается изомеризацией аллильной группы, приводящее к образованию 3-(1-хлор-1-алкенилокси)-2-хлорпропилдихлорфосфонатов, 3-дихлорфосфорил-2-хлорпропил- и 2-дихлорфосфорил-3-хлор-1-пропенилалканоатов, соотношение которых определяются условиями проведения реакции.

Найдено, что реакция 1-аллилокси-1-(2,2-дихлорциклопропилметокси)этана с пятихлористым фосфором протекает без разрыва трехчленного цикла и сопровождается отщеплением аллильной группы.

Установлено, что взаимодействие 2-аллилокси-7,7-дихлорбицикло[4,1,0]гептана с трихлоридом фосфора в присутствии трихлорида алюминия протекает с раскрытием малого цикла, разрывом эфирной связи и приводит к дихлорангидриду 2-дихлорметиленциклогексилфосфоновой кислоты и 3-дихлорметиленциклогексанону.

Показано, что 2-аллилоксиэтилтрихлорфосфоний гексахлорфосфат и производные 2-аллилоксиэтилфосфоновой кислоты хлорируются хлористым сульфуром в зависимости от соотношения реагентов и температуры по аллильной или обеим ненасыщенным группам.

Выявлено хлорирующее действие хлористого сульфурала на аддукты γ -бутиролактона и тетрагидрофурана с пятихлористым фосфором. При этом реакции протекают с сохранением оксоланового и разрывом лактонного циклов. Установлено, что высоконуклеофильные 2-винилоксиалкилоксираны фосфорилируются пятихлористым фосфором и органихлорфосфоранами по двойной связи с одновременным раскрытием гетероцикла.

Разработаны новые способы получения хлорангидридов, 2-хлоралкиловых и 2-хлоралкениловых эфиров арилфосфоновых и диарилфосфиновых кислот, заключающиеся во взаимодействии арилтетрахлор- и диарилтрихлорфосфоранов с предельными или непредельными оксиранами.

Показана эффективность применения альдегидов, кетонов и солей карбоновых кислот для превращения аддуктов оксоланов, 1,3-диоксоланов и γ -лактонов с пятихлористым фосфором в соответствующие алкенилдихлорфосфонаты.

Среди синтезированных соединений выявлены вещества, обладающие ростостимулирующей активностью на семена сельскохозяйственных культур.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на Республиканской научно-практической конференции по химии Наука в XXI веке (г Чебоксары ЧГУ им И Н Ульянова, 2003), XIV Международной конференции по химии соединений фосфора (г Казань, 2005), Региональных XXXVIII, XXXIX научных студенческих конференциях по гуманитарным, естественным и техническим наукам ЧГУ им И Н Ульянова (г Чебоксары, 2004, 2005), Региональной научной конференции «Актуальные проблемы защиты окружающей среды» (г Чебоксары, 2006), Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы естествознания» (г Чебоксары, ГОУ ВПО «ЧГПУ им И Я Яковлева», 2006), V Международной научно-практической конференции «Наука и образование-2007» (г Днепрпетровск, 2007), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), XLIII Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии (Москва, РУДН, 2007), Республиканской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Проблемы молодежи в контексте естественно-научных исследований» (г Чебоксары ЧГПУ им И Я Яковлева, 2007), итоговых научно-практических конференциях аспирантов, докторантов ЧГПУ им И Я Яковлева (г Чебоксары, 2005-2007)

Публикации По материалам работы опубликовано 8 статей, из них 1 статья в издании, рекомендованном ВАК РФ для размещения материалов кандидатских диссертаций, и 6 тезисов докладов

Структура и объем работы Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы (285 ссылок на публикации отечественных и зарубежных авторов) и приложения (спектры синтезированных соединений)

Общий объем диссертации 170 страниц, включая 24 таблиц и 13 рисунков

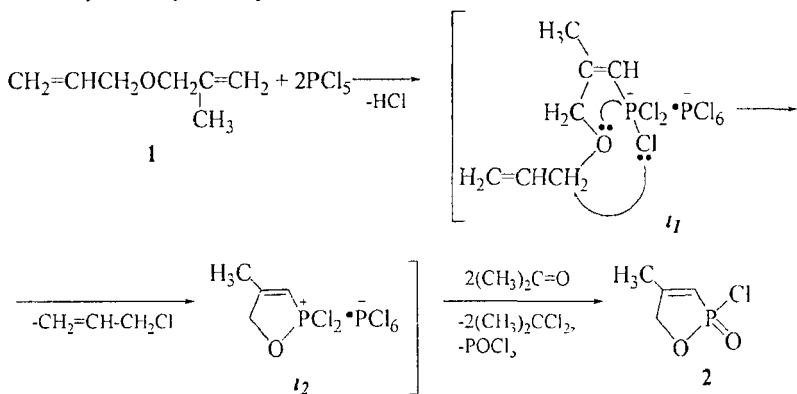
Основное содержание работы

1. Реакция пятихлористого фосфора с 3-аллилокси-2-метил-1-пропеном

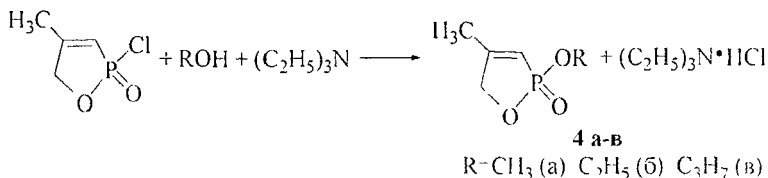
Известно, что фосфорилирование алкилаллиловых эфиров пятихлористым фосфором протекает с участием как С-, так и О-нуклеофильных центров и сопровождается изомеризацией углеводородного скелета (Кормачев В В, Цивунин В С, 1966) Введение метильной группы в β-положение аллильного радикала приводит к существенной зависимости строения продуктов реакции от температуры В мягких условиях (0-5°C) происходит образование продуктов присоединения, а при незначительном нагревании наблюдается деалкоксилирование Диаллиловый и аллилвиниловый эфиры независимо от условий реакции подвергаются лишь монофосфорилированию В последнем случае пятихлористый фосфор реагирует по более нуклеофильной винильной группе

В связи с вышеизложенным повышенный интерес представляло исследование реакции 3-аллилокси-2-метил-1-пропена (1) с пятихлористым фосфором, который был обусловлен прежде всего наличием двух различных С- и одного О-нуклеофильных центров. С учетом того, что аллильная группа является хорошей уходящей группой в различных реакциях замещения, мы ожидали, что это приведет к получению новых типов циклических соединений, а также позволит проследить за их взаимным влиянием.

Взаимодействие аллилового эфира (1) с пятихлористым фосфором проводили в среде абсолютного бензола, при мольном соотношении реагентов 1:2 и температуре 5-10°C, которую поддерживали на всех стадиях. Образующийся промежуточный аддукт (*t*₁) обрабатывали ацетоном. В результате последующей перегонки было получено вещество, которое в спектре ЯМР ³¹P характеризуется единственным сигналом с δр 51,0 м.д. В его ИК спектре содержатся полосы поглощения, указывающие на наличие двойной связи (3090, 1620, 820 см⁻¹), хлорфосфорильной (1280, 605, 565 см⁻¹) и РОС групп (1030, 1120 см⁻¹). Окончательное суждение о структуре полученного соединения было сделано после анализа его ЯМР ¹H спектра, в котором содержатся дуплет квадруплетов с δ 6,13 м.д., ³J (HP) 40,0 Гц, ⁴J (HH) 2,0 Гц и два дуплета δ 4,80 м.д., ³J (HP) 10,0 Гц, δ 2,07 м.д., ⁴J (HH) 2,0 Гц. Полученные спектральные характеристики в совокупности с данными элементного анализа позволили предложить продукту фосфорилирования структуру 4-метил-2-оксо-2-хлор-1,2-оксафосфол-3-ена (2) и возможную схему его образования.

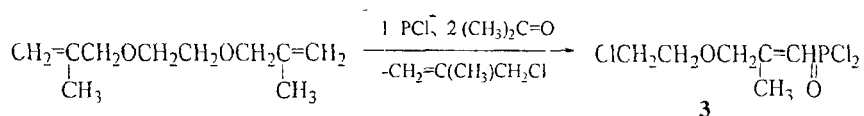


При действии на 1 2-оксофосфолен-3 (2) абсолютных спиртов в присутствии третичных аминов происходит замещение атома хлора на алкоксильную группу.



Строение 2-алкокси-4-метил-1,2-оксофосфол-3-енов (4а-в) подтверждалось данными ИК, ЯМР ^1H , ^{31}P спектров, а состав элементным анализом. В ИК спектре содержатся следующие полосы поглощения (ν , см^{-1}) 3085, 1620 (C=C), 1270 (P=O), 1120 (COC), 1060 (POC). В спектре ЯМР ^1H соединения (4а) этиленовый протон характеризуется душетом кватрплетом с δ 6 25 м д, 3J (HP) 34 0 Гц, 3J (HH) 2 0 Гц, метиленовые протоны – душетом с δ 5 05 м д, 3J (HP) 7 0 Гц, протоны CH_2O -группы – душетом с δ 3 11 м д, 3J (HP) 12 0 Гц, а метильная группа цикла – душетом δ 2 52 м д. Чистота эфира (4а) подтверждается спектром ЯМР ^{31}P , в котором содержится единственный сигнал с δ р 47 0 м д.

Легкость отщепления аллильной группы подтверждена нами также на примере фосфорилирования диметаллилового эфира этиленгликоля, которое, несмотря на различные температурные условия реакции, всегда сопровождается разрывом одной из эфирных связей



2. Взаимодействие аллилалканоатов с пятихлористым фосфором

Известно, что алкиловые эфиры карбоновых кислот в определенных условиях способны фосфорилироваться пятихлористым фосфором. В зависимости от соотношения реагентов основными продуктами реакции являются дихлорангидриды замещенных 2-алкокси-2-хлорэтиленфосфоновых кислот (5) в виде смеси *E,Z*-изомеров или трихлорангидриды α -хлор- α -фосфонкарбоновых кислот (6) (Москва В В с сотр, 1973). В случае винилалканоатов реакция протекает с участием как C=C, так и C=O связей.

Сложные эфиры других алифатических непредельных спиртов в данную реакцию до настоящего времени не вовлекались.

В связи с этим с целью выявления общих закономерностей процесса фосфорилирования нами исследовано взаимодействие аллиловых эфиров карбоновых кислот с пятихлористым фосфором.

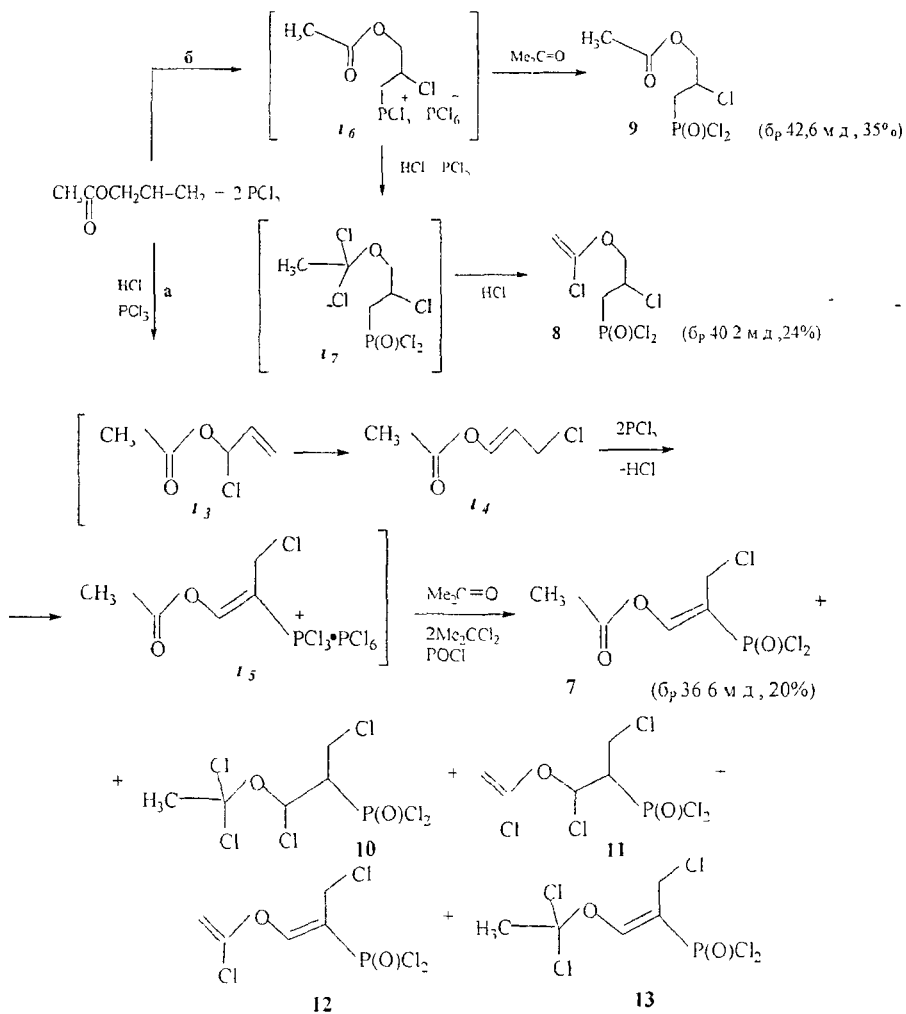
Реакции аллилалканоатов с пятихлористым фосфором проводили в различных условиях. При эквимолярном соотношении реагентов основным направлением реакции является не образование ОСФ, а хлорирование сложного эфира по двойной связи, что не противоречит имеющимся литературным данным. Для получения соединений с P-C связью оказалось необходимым применение не менее двукратного избытка пятихлористого фосфора. Фосфорилированию аллилалканоатов способствует также использование в реакции малополярных апротонных растворителей таких как бензол и толуол. При использовании четыреххлористого углерода выходы ОСФ несколько снижаются. Для получения дихлорфосфонатов образовавшиеся промежуточные кристаллические аддукты обрабатывали при 0-10°C ацетоном или оксидом серы (IV). Исследование продуктов реакции методом ЯМР ^{31}P спектроскопии показало, что в

случае аллилацетата, при соотношении реагентов 1/2, в основном образуются соединения с δ 36,6 (20%), 40,2 (24%) и 42,6 (35%) м.д. По данным ИК спектра (3090, 3070, 3030, 1630, 1590, 1735-1740, 1275-1280, 1230, 1050, 590 и 535 см^{-1}) они содержат Н-С=C, С=О, Р=О, С-О и Р-Сl связи, а спектр ЯМР ^1H указывает на наличие протонов ацетильной (δ 2,08 м.д.), CH_2P , CH_2O , CH_2Cl , CHCl , $\text{CH}_2=$ (δ 3,0-5,0 м.д.) и OCH= (δ 7,1-7,5 м.д.) групп. Полученные спектральные характеристики в совокупности с литературными данными, позволили предложить вышеуказанным соединениям структуры дихлорангидридов 2-ацетилокси-1-хлорметилэтенил- (7), 3-(1-хлорэтилокси)-2-хлорпропил- (8) и 3-ацетилокси-2-хлорпропилфосфоновых кислот (9) соответственно. Наряду с дихлорфосфонатами (7-9) по данным ЯМР ^{31}P спектров образуются ОСФ с δ 33,5, 38,7, 34,1, 39,8, 40,3 и 41,6 м.д., массовая доля которых существенно ниже и колеблется в пределах от 1,5 до 6,2%. При увеличении мольного соотношения до 1/4 доля соединения (9) в смеси уменьшается и основными продуктами являются дихлорфосфонаты (7,8). Выявленные выше закономерности наблюдаются и при проведении реакции аллилпропаноата с пятихлористым фосфором.

Таким образом, на основе изложенных выше данных можно предложить два направления процесса фосфорилирования аллилалканоатов: а) изомеризация аллильного радикала, б) присоединение по двойной связи (схема 1). Возможность реализации первого направления (а) обусловлена тем, атом водорода в аллильном положении при действиях пятихлористого фосфора может быть достаточно легко замещен на атом хлора. Это приводит к образованию α -хлораллилацетата (i_3), который в условиях реакции изомеризуется в γ -хлорпропенилацетат (i_4). Последний, в свою очередь, далее легко фосфорилируется пентахлоридом фосфора до соединения (7). Образование соединений (11-13) можно представить как результат реакций внутри- и межмолекулярных взаимодействий между карбонильной и трихлорфосфониевой групп в аддукте (i_5), а также процессов гидро- и дегидрохлорирования.

По второму направлению (б), в результате присоединения пятихлористого фосфора по двойной связи вначале образуется промежуточный аддукт (i_6), который после обработки ацетоном превращается в соединение (9). Кроме этого, в аддукте (i_6) возможно внутримолекулярное взаимодействие карбонильной и трихлорфосфониевой групп, приводящее к соединению (i_7), которое легко дегидрохлорируется и превращается в дихлорангидрид (8).

Протекание реакции О-фосфорилирования по эфирной группе и С-фосфорилирования по карбонильной, по данным ЯМР ^{31}P спектров, не происходит. На это указывает отсутствие сигналов в области от 0 до 30 м.д., в которой должны были проявляться сигналы атомов фосфора в алкилхлорфосфатах, дихлорфосфонатах (5) и трихлорангидридах (6).

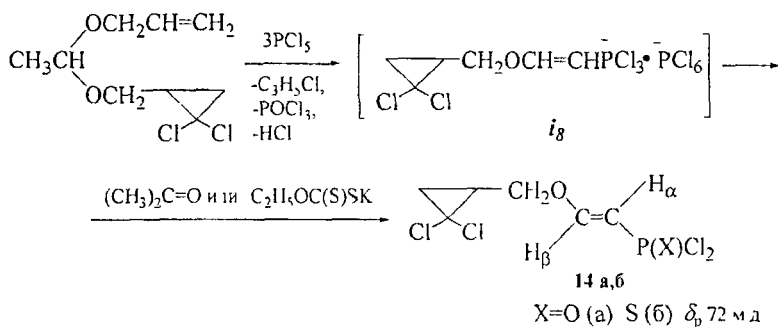


3 Реакция 1-аллилокси-1-(2,2-дихлорциклопропилметокси)этана с пятихлористым фосфором

Реакции пятихлористого фосфора с диалкилацетальными алифатическими альдегидами являются одним из доступных методов синтеза фосфорилированных виниловых эфиров (Москва В В с сотр, 1968) Смешанные ацетали, содержащие алкенильную и циклопропильную группы, способные реагировать с электрофильными реагентами, до наших исследований не подвергались фосфорилированию

В связи с этим повышенный интерес представляло изучение поведения в реакции с пятихлористым фосфором смешанного ацетала – 1-аллилокси-1-(2,2-дихлорциклопропилметокси)этана Процесс проводили при мольном соотношении реагентов 3:1 в среде бензола при 0°C с последующим разложением образующегося кристаллического аддукта (*i*_g) ацетоном или этилксантогенатом калия Анализ структур полученных ОСФ методами ИК, ЯМР¹H и ³¹P спектроскопии позволил установить, что в ходе реакции отщепляется аллильная группа и образуются дихлорангидриды 2-(2,2-дихлорциклопропилметокси)этинилфосфоновой или (-тиофосфоновой) кислот (**14а,б**)

В ЯМР ¹H спектре дихлорфосфонатов (**14а,б**) содержатся два дублета дублетов с δ (H_β) 7 50-7 55 м д, ³J(H_βP) 13 0-16 3 Гц и δ(H_α) 5 57-5 58 м д, ³J(H_αH_β) 12 5-13 0 Гц, ²J(H_αP) 21 Гц В спектре имеются также сигналы с δ 1 43-2 38 и 4 16-4 33 м д, которые соответствуют протонам дихлорциклопропильного кольца и CH₂O группы Величина константы спин-спинового взаимодействия [³J(H_αH_β) 12 5-13 0 Гц] указывает на образование *L*-изомеров дихлорангидридов (**14а,б**)

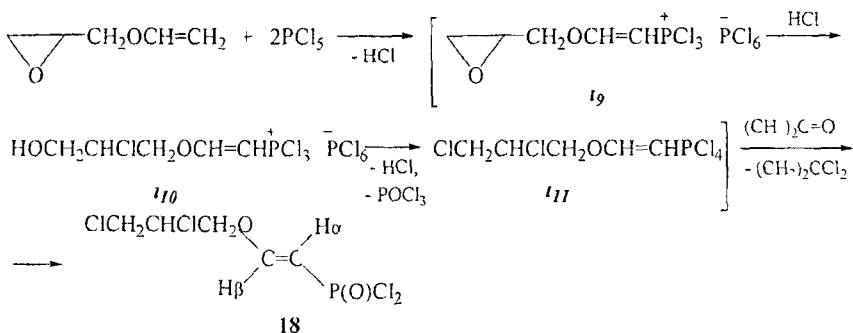


При нагревании (50-60°C) кристаллический аддукт (*i*_g) превращается в дихлорангидрид 2-(2,2-дихлорциклопропилметокси)-1-хлорэтинилфосфоновой кислоты (**15**)

Дихлорангидриды (**14а,б**, **15**) легко реагируют со спиртами или алкоголями натрия без разрыва трехчленного цикла, превращаясь в диалкил 2-(2,2-дихлорциклопропилметокси)этинилфосфонаты (или -тиофосфонаты) (**16-17**)

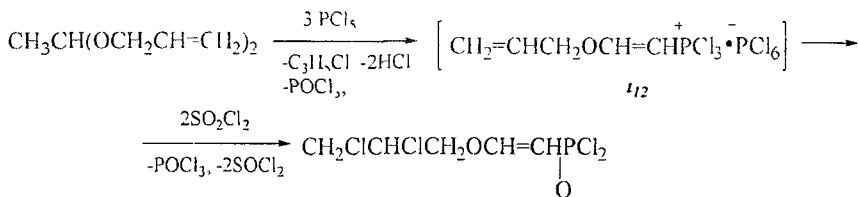
4 Реакции непредельных оксиранов с пятихлористым фосфором

При взаимодействии алкенилоксиранов с пентахлоридом фосфора неизбежно протекают конкурирующие реакции с участием эпокси группы и двойной связи, а также возможно их совместное реагирование. На примере 2-винил-, 2-винилоксиметил-, 2-(2-винилоксиэтокси)- и 2-аллилоксиметилоксиранов показано, что С-фосфорилированию подвергаются только соединения, обладающие высокой нуклеофильностью двойной связи. Наиболее ярко это проявляется в случае винилглицидилового эфира, в котором нуклеофильность двойной связи повышается за счет p, π -сопряжения. Поэтому при мольном соотношении компонентов 1:2 и температуре 0-5°C вначале, по-видимому, происходит образование аддукта (I_9), который вследствие взаимодействия с эпокси группой или, что более вероятно, с хлоргидрином (I_{10}), образующимся в результате взаимодействия оксирана с хлористым водородом, выделившимся на первой стадии процесса, превращается в фосфоран (I_{11}). Обработка фосфорана (I_{11}) ацетоном приводит к дихлорангидриду 2-(2,3-дихлорпропилокси)этинилфосфоновой кислоты (**18**, δ_p 33 0 м д)

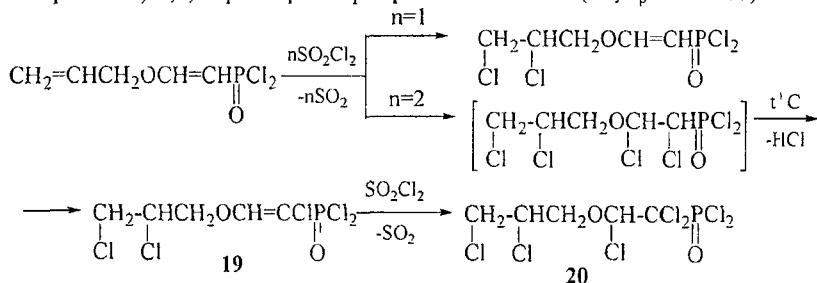


Строение дихлорангидрида (**18**) подтверждали данными ЯМР ^1H , ^{31}P и ИК спектров. В спектре ЯМР ^1H наблюдается характерное для АВХ-спиновой системы расщепление сигналов триплет с δ 7.48 м д и $^3J(\text{HH}) = ^3J(\text{HP}) = 13.0$ Гц, соответствующий β -этиленовому протону, и дуплет дуплетов с δ 5.60 м д и $^2J(\text{HP})$ 22.0 Гц, характерный для α -этиленового протона винильной группы. Величина константы спин-спинового взаимодействия $^3J(\text{HH})$ 13.0 Гц указывает на *E*-конфигурацию соединения (**18**). Протоны хлорметильной и оксиметиленовой групп имеют химические сдвиги, равные 4.35 и 3.86 м д соответственно.

Дихлорангидрид (**18**) неожиданно был получен также при обработке хлористым сульфуром аддукта диаллилацеталь уксусного альдегида и пятихлористого фосфора (I_{12})



К соединению (18) приводит также взаимодействие дихлорангидрида 2-аллилоксиэтилфосфоновой кислоты с хлористым сульфурилом, взятых в эквимольном соотношении. При соотношении реагентов, равном 1:2 хлорированию подвергаются обе двойные связи. Однако, вследствие повышенной активности атома хлора в α -положении к эфирной группе, при нагревании происходит отщепление хлористого водорода и продуктом реакции в этом случае является дихлорангидрид 2-(2,3-дихлорпропокси)-1-хлорэтилфосфоновой кислоты (19, δ_p 30,0 м.д.). При трехкратном избытке хлористого сульфурила и повышении температуры реакции до 110°C образуется дихлорангидрид 2-(2,3-дихлорпропокси)-1,1,2-трихлорэтилфосфоновой кислоты (20, δ_p 38,0 м.д.).



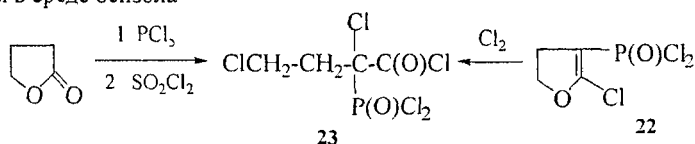
Строение соединений (19, 20) подтверждали методами ЯМР ^1H , ^{31}P и ИК спектроскопии, а состав – элементным анализом. Так, в ЯМР ^1H спектре соединения (19) этиленовому протону соответствует дуплет с δ 7,79 м.д., $^3\text{J}(\text{HP})$ 6,0 Гц. Протоны хлорметильной и алкоксиметиленовой групп проявляются в виде дуплетов с δ 4,59 м.д., $^3\text{J}(\text{HH})$ 4,0 Гц и 3,83 м.д., $^3\text{J}(\text{HH})$ 5,5 Гц соответственно. Хлорметиновый протон характеризуется мультиплетом в области 4,18-4,43 м.д. В спектре ЯМР ^1H дихлорангидрида (20) наряду с аналогичными сигналами 2,3-дихлорпропоксигруппы содержится синглет с δ 6,28 м.д. для протона в β -положении этильной группы. В ИК спектре дихлорфосфоната (20) отсутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний двойной $\text{C}=\text{C}$ связи.

Аналогично реагируют с хлористым сульфурилом и диалкиль 2-аллилоксивинилфосфонаты. В частности, при мольном соотношении 3:1 образуются эфиры 2-(2,3-дихлорпропокси)-1,1,2-трихлорэтилфосфоновой кислоты (21).

5 Реакции аддуктов оксепанов и пятихлористого фосфора с хлористым сульфуром и карбонильными соединениями

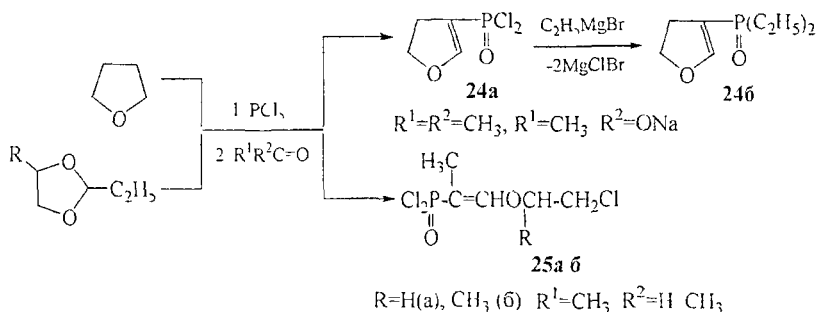
В качестве исходных соединений были использованы аддукты тетрагидрофурана, 2-этил-4-R-1,3-диоксоланов и γ -лактонов с пятихлористым фосфором

Известно, что при взаимодействии γ -бутиролактона с пятихлористым фосфором в среде бензола образуются дихлорангидрид 2-хлор-4,5-дигидрофурил-3-фосфоновой (22) и хлорангидрид 2,4-дихлор-2-дихлорфосфорилбутановой кислот (23) (Фридланд С В с сотр., 1978 г). Образование смеси этих потенциально биологически активных соединений уменьшает препаративную ценность этого метода. С целью устранения этого недостатка нами предложено обрабатывать промежуточный аддукт γ -бутиролактона и пятихлористого фосфора хлористым сульфуром в среде бензола



При этом образуется только хлорангидрид (23, δ_p 370 мд). Последний был получен с высоким выходом также методом встречного синтеза – хлорированием дихлорангидрида 2-хлор-4,5-дигидрофурил-3-фосфоновой кислоты (22)

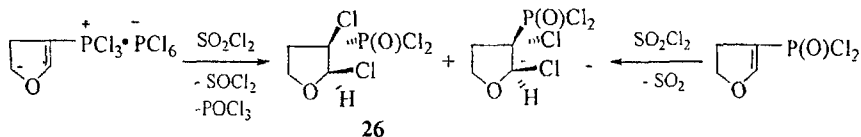
Необходимый для этой реакции чистый дихлорангидрид (22, δ_p 230 мд), был синтезирован нами при взаимодействии γ -бутиролактона с пятихлористым фосфором в среде абсолютного 1,4-диоксана и последующей обработке образующегося аддукта ацетонем при температуре 10-20°C



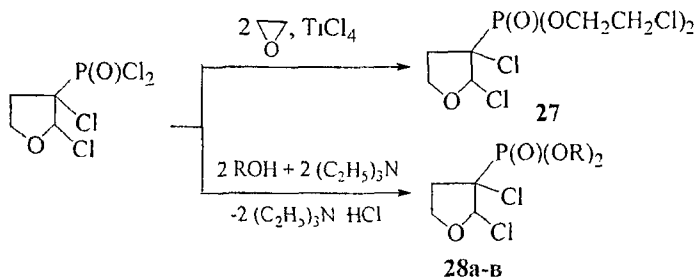
Оказалось, что применение карбонильных соединений дает хорошие результаты и в случае аддуктов пятихлористого фосфора с тетрагидрофураном, а также 2-этил-4-R-1,3-диоксоланами

Обработка хлористым сульфуром аддукта пятихлористого фосфора с тетрагидрофураном, в отличие от γ -бутиролактона приводит к циклическому дихлор-

фосфону (26) Последний по данным ЯМР ^1H и ^{31}P спектров образуется в виде смеси диастереомеров Так, в ЯМР ^{31}P спектре дихлорангидрида 2,3-дихлортетрагидрофурил-2-фосфоновой кислоты (26) имеются сигналы диастереомеров с химическими сдвигами δ 38 0 и 42 0 м д в соотношении 1 1 В спектре ЯМР ^1H протоны метиленовых групп проявляются в виде двух мультиплетных сигналов в области 2 31-3 63 и 4 15-4 74 м д, а протоны СНСl – групп – в виде синглета с δ 6 30 м д и дуплета с δ 6 64 м д $^3\text{J}(\text{HP})$ 9,0 Гц В ИК спектре дихлорфосфорильная группа характеризуется интенсивными полосами поглощения 1280 (P=O) и 560, 590 cm^{-1} (P-Cl), а валентные колебания C-O связи – 1090, 1110 cm^{-1} Соединение (26) было получено также встречным синтезом при взаимодействии дихлорангидрида 4,5-дигидрофурил-3-фосфоновой кислоты (24) с хлористым сульфуролом



Данные элементного анализа показали, что в 2,3-дихлортетрагидрофурил-3-дихлорфосфонате (26) гидролизуемыми при 20°C является один, а при нагревании – оба ангидридных атома хлора На основании этих данных мы осуществили реакции нуклеофильного замещения у атома фосфора с алканолами, 2,3-дибромпропанолом-1 и оксираном



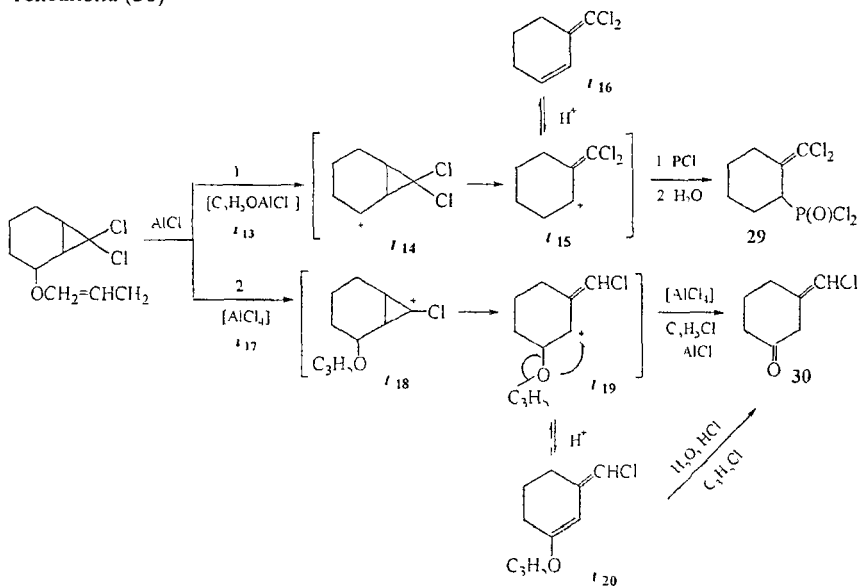
R=CH₃ (а), C₂H₅ (б), CH₂BrCHBrCH₂ (в)

2,3-Дибромпропанол-1, необходимый для синтеза эфира (28в), был получен нами бромированием аллилового спирта В связи с тем, что бром является труднодоступным реагентом, нами была предложена методика по его извлечению из сточных вод производства бензона-ОА (ОАО «Химпром» г Чебоксары), содержащих бромид натрия Бром выделяли пропусканием хлора в сточные воды при pH < 3,5 и извлекали из реакционной смеси органическими растворителями (четырёххлористый углерод, хлорбензол, бромбензол), непредельными спиртами или фенолом Наибольший выход брома достигается при использовании в качестве растворителя бромбензола В случае аллилового спирта

и фенола с хорошими выходами были получены 2,3-дибромпропанол-1 и 2,4,6-трибромфенол

6. Реакция 2-аллилокси-7,7-дихлорбицикло[4,1,0]гептана с трихлоридом фосфора

В разделах 1,3,4 нами было показано, что аллиловые эфиры и ацетали в реакциях с пентахлоридом фосфора склонны к легкому отщеплению непредельного радикала в виде аллилхлорида. Указанная тенденция, как показали наши исследования, сохраняется и в случае аллиловых эфиров циклических спиртов, в частности 7,7-дихлорбицикло[4,1,0]гептанола-2. Оказалось, что при действии трихлорида фосфора в присутствии безводного трихлорида алюминия на 2-аллилокси-7,7-дихлорбицикло[4,1,0]гептана реакция протекает как по трехчленному циклу, так и с участием эфирной группы. По данным ИК, ЯМР ^1H и ^{31}P спектров процесс завершается образованием дихлорангидрида 2-хлорметиленициклогексилфосфоновой кислоты (29) и 3-хлорметиленициклогексанона (30).



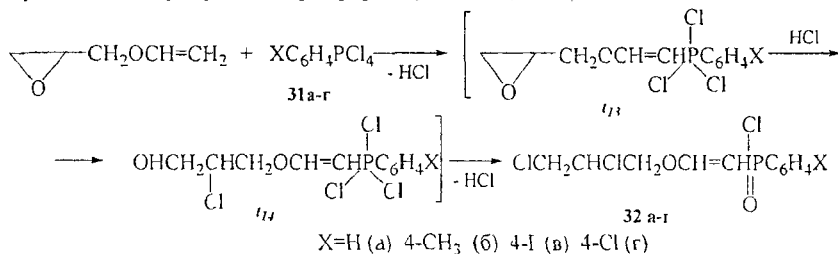
По-видимому, при атаке трихлорида алюминия по атому кислорода аллилокси группы (направление 1) образуется 7,7-дихлорбицикло[4,1,0]гептил-2-катион (t_{14}), который с раскрытием трехчленного цикла изомеризуется в более устойчивый карбокатион аллильного типа (t_{15}), стабилизирующийся присоединением трихлорида фосфора и аниона (t_{13}). Последующий контролируемый гидролиз образующегося комплекса приводит к дихлорангидриду (29) (δ_{P} 52 м д)

Стабилизация карбкатиона (t_{15}) возможна также в результате элиминирования протона, что снижает выход целевого дихлоранидрида (29). Однако в большей степени уменьшение выхода связано с протеканием реакции с участием атома хлора трехчленного цикла (направление 2) по Киннеру-Перрену-Клею. Процесс сопровождается отщеплением атома хлора в виде тетрахлоралюминат-аниона (t_{17}), раскрытием малого цикла в интермедiate (t_{18}) по связи C^1-C^7 и образованием карбкатиона (t_{19}), который может стабилизироваться за счет сопряжения с p -электронами атома кислорода. При действии трихлорида фосфора, хлорид- или тетрахлоралюминат-анионов, присутствующих в реакционной смеси, карбкатион (t_{19}) превращается в циклогесанон (30). Он также может образоваться и при гидролизе циклогексенилового эфира (t_{20}) – продукта депротонизации карбкатиона (t_{19}).

7. Реакции непредельных оксиранов с органилхлорфосфоранами

Органилхлорфосфораны, являясь ближайшими аналогами пятихлористого фосфора, могут реагировать с непредельными оксиранами как по С-, так и по О-нуклеофильным центрам.

С целью выявления общих закономерностей процесса и расширения синтетических возможностей нами были исследованы реакции арилхлорфосфоранов с 2-винил-, 2-винилоксиметил- и 2-аллилксиметилоксиранами. Оказалось, что только 2-винилоксиметилоксиран способен реагировать с арилететрахлорфосфоранами (31а-г) по двойной связи, аналогично пятихлористому фосфору с образованием продуктов С-фосфорилирования (32а-г).

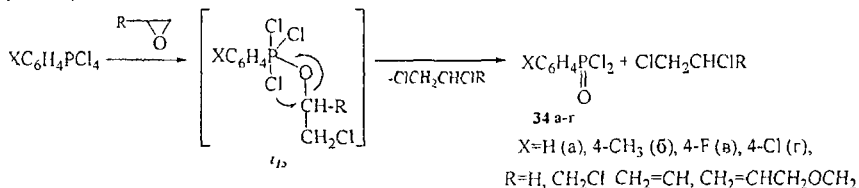


При использовании избытка оксирана и добавлении каталитического количества хлорида титана (IV) в одну стадию были получены 2-винилокси-1-хлорметилэтил-2-(2,3-дихлорпропокс)этиларилфосфинаты (33а-г).

Винил- и аллилксиметилоксираны, вследствие более низкой нуклеофильности двойной связи, реагируют с арилхлорфосфоранами лишь с раскрытием гетероцикла. При этом, как и в случае насыщенных оксиранов, при мольном соотношении реагентов 1:1 в среде инертного органического растворителя (бензол или толуол) в мягких условиях (0-5°C) образуются с высокими выходами арилдихлорфосфонаты (34а-г).

Указанные превращения протекают, по-видимому, через промежуточное образование 2-хлоралкоксинарилхлорфосфоранов (t_{21}), которые в результате

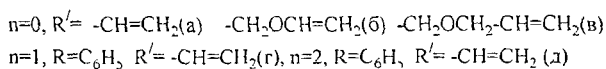
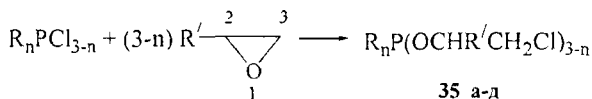
внутримолекулярной нуклеофильной атаки атома галогена на углерод алкоксигруппы с отщеплением 1,2-дихлоралкана превращаются в хлорангидриды (34а-г)



При использовании избытка оксиранов и проведении реакции в присутствии хлорида титана (IV) удается получить 2-хлоралкиловые (алкениловые) эфиры арилфосфоновых кислот

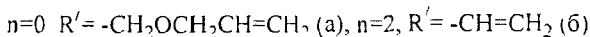
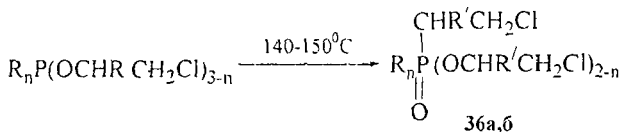
8. Реакции хлоридов фосфора (III, IV) с непредельными оксиранами

Нами найдено, что реакции алкенилоксиранов с хлоридами фосфора (III) сопровождаются разрывом цикла по связи O – C³ и при эквимолярном соотношении реагентов приводят к получению средних 2-алкенил-2-хлорэтиловых эфиров фосфористой, фенилфосфонистой и дифенилфосфинистой кислот (35а-д)



Строение образовавшихся соединений (35а-д) подтверждали методами ЯМР ¹H, ИК спектроскопии и рефрактометрии, а состав – данными элементного анализа. Наличие двойной связи и трехвалентного атома фосфора доказывали также использованием качественных реакций на эти функциональные группы с бромом и хлоридом меди (I) соответственно

При нагревании эфиров (35б-г) при 140-150°С протекает внутримолекулярная реакция Арбузова

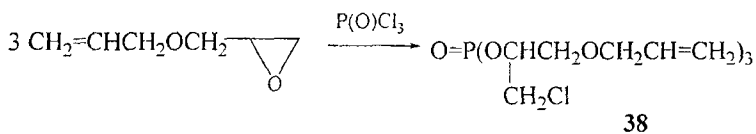


Строение продуктов изомеризации (36а,б) подтверждали методами ЯМР ¹H, ³¹P и ИК спектроскопии, рефрактометрии, а состав – данными элементного

анализа Для окиси (36а) в спектре ЯМР ^{31}P имеется сигнал с δ р 31 0 м д, а ЯМР ^1H – мультиплетный сигнал в области 2 80-3 25 и 5 45 м д, характеризующие протоны ClCH_2CH - и $\text{CH}_2=\text{CH}$ - групп

Хлориды фосфора (IV) реагируют с оксиранами только в присутствии катализаторов, в качестве которых в основном используются кислоты Льюиса. Оказалось, что дифенилхлорфосфинат реагирует с винилоксираном в присутствии хлорида титана (IV) при температуре 50-60°C. К сожалению, выделить целевой 1-хлормегил-2-пропенилдифенилфосфиноксид (37) в индивидуальном состоянии не удалось, поскольку в условиях реакции происходит его полимеризация.

Поэтому взаимодействие аллилглицидилового эфира с хлорокисью фосфора проводили в присутствии катализатора хлористого триэтилбензиламмония в мольном соотношении 3:1. Исследование строения образовавшегося соединения проводили методами ИК спектроскопии и рефрактометрии, а также – элементного и функционального анализов. В ИК спектрах содержатся следующие полосы поглощения: 3070 – 3040, 1640 (ν $\text{CH}_2=\text{CH}$), 1280 (ν $\text{P}=\text{O}$), 1020 – 1060 cm^{-1} (ν POC). Наличие двойной связи доказывали также использованием качественной реакции на эту функциональную группу с бромом. Полученные данные позволили предложить следующую схему реакции:



Фосфат (38) удается также получить при действии избытка аллил оксиметилоксирана на пятихлористый фосфор.

С целью оценки биологической активности синтезированных органических соединений фосфора изучено влияние водных растворов фенил-, стирил-фосфоновых кислот, диэтил-2,3-дигидрофурил-4-фосфиноксида (24б), фосфата (38) и фосфоната (36а) на энергию прорастания и лабораторную всхожесть семян злаковых и овощных культур. Выявлено ростостимулирующее действие на семена пшеницы, ржи и овса в концентрациях 0,001-0,01%. При этом энергия прорастания семян пшеницы и ржи по сравнению с контролем увеличилась на 2,5%, а лабораторная всхожесть – на 2%. В случае стирил- и фенилфосфоновой кислоты максимальный эффект проявляют 0,005%-ные водные растворы. При их использовании энергия прорастания превышала контроль на 5,5-12%, а лабораторная всхожесть – на 6-10%.

Выводы

1 В результате изучения взаимодействия O-функционализированных аллильных производных с хлоридами фосфора (III-V) разработаны новые препаративные методы синтеза, позволяющие в одну синтетическую операцию получить новые типы ациклических, карбо- и гетероциклических фосфорорганических соединений

2 Выявлено новое направление реакции 3-аллилокси-2-метил-1-пропена с пятихлористым фосфором, которое заключается в первоначальном присоединении по дизамещенной двойной связи и последующей внутримолекулярной циклизации, приводящей к образованию 2-оксо-2-хлор-1,2-оксафосфол-3-ена

3 Показано, что реакции аллиловых эфиров карбоновых кислот с пятихлористым фосфором протекают одновременно как по C-, так и по O-нуклеофильным центрам и сопровождаются изомеризацией аллильной группы

4 Найдено, что фосфорилирование 1-аллилокси-1-(2,2-дихлорциклопропилметокси)этана протекает без разрыва трехчленного цикла с отщеплением аллильной группы

5 Установлено, что реакция 2-аллилокси-7,7-дихлорбицикло[4,1,0]гептана с трихлоридом фосфора в присутствии трихлорида алюминия сопровождается разрывом трехчленного цикла и эфирной связи Показано, что реакция по атому кислорода приводит к дихлорангидриду 2-дихлорметиленциклогексилфосфоновой кислоты, а по атому хлора – к 3-дихлорметиленциклогексанону

6 Показано, что при взаимодействии аддуктов 1,1-ди(аллилокси)этана, γ -бутиролактона или тетрагидрофурана и пятихлористого фосфора с хлористым сульфурилом происходит не только превращение трихлорфосфониевой группы в дихлорфосфорильную, но и хлорирование двойной связи При этом реакция протекают с сохранением оксоланового и разрывом лактонного циклов

7 Установлено, что высоконуклеофильные 2-винилоксиалкилоксираны фосфорилируются пятихлористым фосфором и органихлорфосфоранами по двойной связи с одновременным раскрытием гетероцикла

8 Разработаны новые одностадийные способы получения хлорангидридов, 2-хлоралкиловых и 2-хлоралкениловых эфиров арилфосфоновых или диарилфосфиновых кислот, заключающиеся во взаимодействии арилтетрахлор- или диарилтрихлорфосфоранов с алкил- и алкенилоксиранами в различных мольных соотношениях

9 Показана эффективность применения альдегидов кетонов и солей карбоновых кислот для превращения аддуктов оксоланов, 1,3-диоксоланов и γ -лактонов с пятихлористым фосфором в соответствующие дигиофурил- и 2-алкоксиэтилдихлорфосфонаты

10 Среди синтезированных соединений выявлены вещества обладающие ростостимулирующей активностью на семена сельскохозяйственных культур

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, для размещения материалов кандидатских диссертаций

- 1 Митрасов, Ю Н Реакции 2-алкокси-7,7-дихлорбицикло[4,1,0]гептана с трихлоридом фосфора / Ю Н Митрасов, Е А Симакова, О В Кондратьева, И Н Смолина // Журн общ химии – 2007 – Т 77 – Вып 12 – С 2058-2059

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

- 2 Лахматова, И Н Реакции 1-аллилокси-1-(2-дихлорциклопропилметокси)этана с пентахлоридом фосфора / И Н Лахматова, Ю Н Митрасов, Е А Симакова, И И Антонова // Наука в XXI веке тез докл респ науч-практ конф по химии – Чебоксары Изд-во Чуваш ун-та, 2002 – С 22
- 3 Смолина, И Н Реакции эфиров, ацеталей, полуацеталей на основе gem-дихлорциклопропанола с пентахлоридом фосфора / И Н Смолина, Ю Н Митрасов // Сб тр XXXVIII науч студ конф – Чебоксары Изд-во Чуваш ун-та, 2004 – С 253
- 4 Савинова, Н П Реакции аддуктов пятихлористого фосфора и нуклеофилов с ортоэфирами карбоновых и минеральных кислот / Н П Савинова, И Н Смолина, О В Кондратьева Ю Н Митрасов, В Г Скворцов // Сб науч тр молодых ученых и специалистов – Чебоксары Чуваш гос пед ун-т, 2005 – С 128-130
- 5 Mitrasov, J N Phosphorylation of gem-dichlorocyclopropylmetanols, esters and acetals on their basis / J N Mitrasov, E A Simakova, N P Savinova, I N Smolina, O V Kondratjeva // XIV International conference on chemistry of Phosphorus compounds Book of abstracts, Kasan, Russia, June 27-july 1 2005 – Kasan, 2005 – P 95
- 6 Митрасов, Ю Н Малоотходные методы синтеза алкенилдихлорфосфонатов / Ю Н Митрасов, Е А Симакова, Н П Савинова, И Н Смолина, О В Кондратьева, В Г Скворцов // Актуальные проблемы защиты окружающей среды тез докл региональной науч конф, посвящ 10-летию кафедры «Охрана окружающей среды и РИПР» – Чебоксары ЗАО «Порядок», 2006 – С 15
- 7 Митрасов, Ю Н Реакция 2-хлор-4,5-дигидрофурил-3-трихлорфосфоний гексахлорфосфата с хлористым сульфурилом / Ю Н Митрасов, О В Кондратьева, Н П Савинова И Н Смолина, Е А Симакова, Ю А Курский // Актуальные проблемы естествознания материалы Всерос науч-практ конф – Чебоксары Чуваш гос пед ун-т 2006 – С 154-155
- 8 Александрова, Ф В Реакции хлоридов фосфора с аллилглицидиловым эфиром / Ф В Александрова, О В Кондратьева, Ю Н Митрасов, И Н Смолина, В Г Скворцов // Современные проблемы биологии,

- химии и экологии сб науч тр – Чебоксары Чуваш гос пед ун-т, 2006 – С. 185-190
- 9 Митрасов, Ю. Н. Утилизация бромсодержащих промышленных отходов / Ю Н Митрасов, Е А Симакова, Н П Савинова, И Н Смолина, О. В Кондратьева, В Г. Скворцов // Актуальные проблемы защиты окружающей среды тез докл региональной науч конф, посвящ 10-летию кафедры «Охрана окружающей среды и РИПР» – Чебоксары ЗАО «Порядок», 2006. – С. 16.
 10. Митрасов, Ю Н. Реакции 2-алкоксивинилтрихлорфосфоний гексахлорфосфатов с хлористым сульфурилом / Ю Н Митрасов, Н П Савинова, И Н Смолина, О. В Кондратьева, М А Фролова, В Г Скворцов // Наука и образование – 2007 материалы V Междунар научно-практ конф Т. 10. – Днепропетровск, 2007. – С 22-25
 - 11 Николаева, Н. В. Реакции непредельных сложных эфиров с пятихлористым фосфором / Н. В. Николаева, А. Н Рогожин, Ю Н. Митрасов, И Н Смолина // Проблемы молодежи в контексте естественно-научных исследований сб. науч. тр – Чебоксары Чуваш гос пед ун-т, 2007 – С 30
 - 12 Смолина, И Н. Реакции хлоридов фосфора с винил- и аллилглицидиловыми эфирами / И Н Смолина, Н. П. Савинова, О. В. Кондратьева, Ю Н Митрасов // Проблемы молодежи в контексте естественнонаучных исследований . сб. науч тр – Чебоксары Чуваш гос пед ун-т, 2007. – С. 37
 - 13 Митрасов, Ю Н Реакции некоторых кислородсодержащих гетероциклов с хлоридами фосфора / Ю Н Митрасов, И Н Смолина, О В Кондратьева, Н П Савинова Чуваш гос пед ун-т – Чебоксары, 2007 – 17 с – Деп в ВИНТИ, 27 07 07, № 782-В2007
 14. Митрасов, Ю. Н. Синтез и биологическая активность бор- и фосфорсодержащих карбоциклических и ароматических соединений / Ю Н Митрасов, Е А Симакова, И. Н Смолина, О В Кондратьева, М А Фролова, А В Гаврилова, О Ю Викторова, С М Щукина, Н П Савинова // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тез. докл : В 5 т , т 1 – М Граница, 2007 – С 337

Выражаю благодарность доктору химических наук, профессору Скворцову Викентию Григорьевичу за консультации и помощь в интерпретации полученных экспериментальных данных

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии «Новый век»

Подписано в печать 16 05 08 Формат 60×84/16

Бумага писчая Печать оперативная

Усл печ л | Тираж 80 экз Заказ № 93