

УДК 547.241 : 547.556.7

**РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ЭФИРОВ  
2-ЭТОКСИВИНИЛФОСФОНИСТЫХ  
КИСЛОТ ГАЛОИДАЛКАНАМИ**

**В.И.ИСМАИЛОВ, И.А.МАМЕДОВ, З.А.МАМЕДОВА,  
М.М.ТИНАВАСОВА, Н.Н.ЮСУБОВ**  
*Бакинский Государственный Университет*  
*niftali-yusubov@rambler.ru*

*Алкилирование эфиров 2-этоксивинилфосфонистых кислот с дигалоидалканами протекает поэтапно – первоначально протекает реакция Арбузова с образованием алкилового эфира β-этоксивинил-β-бромэтилфосфината в последующем термически дезалкилируется с образованием фосфорсодержащего гетероцикла.*

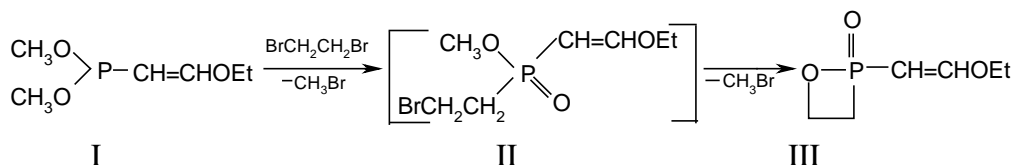
**Ключевые слова:** этоксивинилфосфонистая кислота, фосфоциклан, оксафосфетан, оксафосфолан.

В предыдущих сообщениях [1,2] было показано, что фосфорилирование альдегидов и кетоны легко алкилируются галогеналканами с образованием фосфацикланов и еноловых эфиров.

В развитии этих работ были исследованы реакции алкилирования эфиров фосфористой кислоты галогеналканами.

Для синтеза еноловых эфиров с галогеналкильными заместителями в своем составе была использована реакция Арбузова, а в качестве исходных эфиров фосфористой кислоты были выбраны диалкиловые эфиры 2-этоксивинилфосфонистой кислоты.

Установлено, что диметилловый эфир 2-этоксивинилфосфонистой кислоты (I) с 1,2-дибромэтаном образует 2-оксо-2-(2-этоксивинил)-1,2-оксафосфетан (III):



Образование продукта III вероятно протекает через дезалкилирование первичного продукта алкилирования II исходного эфира I, что подт-



1,2-дибромэтана. Смесь нагревали до полного выделения метилбромида. После разгонки получено 14.3 г (82.9%) 2-оксо-2-(2-этоксивинил)-1,2-оксофосфетан (III), т.кип. 85<sup>0</sup>С (0.5 мм);  $d_4^{20}$  1.1480,  $n_D^{20}$  1.4490,  $M_{RD}$  найд. 37.74; выч. 38.12. Найдено %: С 43.93, Н 6.37, Р 18.42.  $C_6H_{11}PO_3$  Вычислено %: С 44.45, Н 6.79, Р 6.79.

ПМР спектр ( $\delta$ , м.д.): 1.55 т (3Н,  $-CH_2CH_3$ ), 3.75 д (2Н, Р- $CH_2$ ), 3.80 д (2Н, О- $CH_2$  в цикле), 4.20 д (2Н,  $CH_2CH_3$ ), 5.10 с (1Н,  $CH=$ ), 7.25 с (1Н,  $CHO$ ).

**2-оксо-2-(2-этоксивинил)-1,2-оксафосфолан (IV).** В аналогичных условиях, смесь 10.8 г исходного эфира I и 26.4 г 1,3-дибромпропана нагревали при температуре 160-165<sup>0</sup>С в течение 3 ч. Получено 4 г (48%) 2-оксо-2-(2-этоксивинил)-1,2-оксафосфолан (IV), т.кип. 98<sup>0</sup>С (0.5 мм);  $d_4^{20}$  1.1550,  $n_D^{20}$  1.4637.  $M_{RD}$  найд. 42.74; выч. 42.02. Найдено % : С 47.47, Н 7.28, Р 17.16.  $C_7H_{13}PO_3$  Вычислено % : С 47.73, Н 7.39, Р 17.62.

ПМР спектр ( $\delta$ , м.д.): 1.20 д (2Н, С- $CH_2$ -С), 1.55 т (3Н,  $-CH_2CH_3$ ), 3.75 д (2Н, Р- $CH_2$ ), 3.80 д (2Н, О- $CH_2$  в цикле), 4.20 д (2Н,  $CH_2CH_3$ ), 5.10 с (1Н,  $CH=$ ), 7.25 с (1Н,  $CHO$ ).

**Метиловый эфир формилметилфосфористой кислоты (V).** Смесь 14.5 г диметилового эфира 2-этоксивинилфосфонистой кислоты в 7% НСІ нагревали при 65-70<sup>0</sup>С в течение 1 ч. После охлаждения смесь обрабатывали водой и экстрагировали эфиром. Растворитель отгоняли под вакуумом. Получено 12.5 г (82%) метилового эфира формилметилфосфористой кислоты (V), т.кип. 122-125<sup>0</sup> С (0.5 мм);  $d_4^{20}$  0.8744,  $n_D^{20}$  1.0945. Найдено %: С 36.1, Н 7.2, Р 21.9.  $C_4H_9PO_2$ . Вычислено % : С 35.3, Н 6.6, Р 22.8.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Исмаилов В.М., Кантаева М.М., Москва В.В., Садыхов Н.Н. Алкилирование фосфорилированных альдегидов моно-, ди- и тригалогенпропаном // I-ая Всесоюзная конф. по теоретической органической химии. Волгоград, 1991, с 162.
2. Гюльмалиев Т.М., Исмаилов В.М., Мурадова Ф.М., Юсубов Н.Н. Алкилирование  $\alpha$ -кетофосфониевых солей ди- и тригалогеналканами // Азерб.хим.журнал, 2009, № 3, с. 176-178.

#### 2-ETOKSIVİNİLFOSFİT TURŞULARININ EFİRLƏRİNİN HALOİDALKANLARLA ALKİLLƏŞMƏ REAKSİYALARI

V.M.İSMAYILOV, İ.A. MƏMMƏDOV, Z.Ə.MƏMMƏDOVA,  
M.M.TİNAVASOVA, N.N.YUSUBOV

#### XÜLASƏ

2-Etoksivinilfosfit turşularının efirlərinin dihalogenalkanlarla alkilləşməsi mərhələrlə gedir – ilkin  $\beta$ -etoksivinil- $\beta$ -brometilfosfinatın alkil efirinin alınması Arbuzov reaksiyası nəticəsində baş verir, sonradan məhsul termiki dealkilləşmə nəticəsində tərkibində fosfor saxlayan heterosikl əmələ gəlir.

**Açar sözlər:** alkilləşdirmə, fosfosiklan,oksofosfolan,oksofosfetan.

# ALKYLATION OF 2-ETHOXYVINILPHOSPHONIC ACID ESTERS BY HALOIDALKANES

V.M.ISMAYILOV, I.A.MAMMADOV, Z.A.MAMMADOVA,  
M.M.TINAVASOVA, N.N.YUSUBOV

## SUMMARY

The paper notes that alkylation of 2-ethoxyvinylphosphonic acid esters by dihaloidalkanes is carried out stepwise – at first, the Arbuzov's reaction takes place and alkyl ester of  $\beta$ -ethoxyvinyl- $\beta$ -bromethylphospinate is obtained and by the thermal effect, as a result of dealkylation, the phosphorus – containing heterocycle is formed.

**Key words:** alkylation, phosphocyclan, oxophospholane, oxophosphetane.

*Поступила в редакцию: 28.10.2011г.*

*Подписано к печати: 09.01.2012 г.*