

УДК 547.236; 547.722

**ПОЛУЧЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДОВ ИЗ БЕНЗОЙНОЙ  
КИСЛОТЫ, ЦИКЛОГЕКСИЛИЗОЦИАНИДА И АЦЕТИЛЕНОВЫХ  
ЭФИРОВ ЧЕРЕЗ ВИНИЛФОСФОНИЕВУЮ СОЛЬ****А.М.МАГЕРРАМОВ, М.ВАЛИЗАДЕ, Л.А.ДЖАВАДОВА,  
Р.А.НАДЖАФОВА, М.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ**  
*Бакинский Государственный Университет*  
*mirze\_a@mail.ru*

*Протонирование реакционных интермедиатов, полученных реакцией взаимодействия трифенилфосфина и диалкил ацетилендикарбоксилата с бензойной кислотой, что приводит к образованию винилтрифенилфосфониевой соли, которая, в свою очередь, вступает в реакцию комплексообразования с циклогексализоцианидом и получают соответствующие замещенным фуранам и имидам с высоким выходом и стереоселективностью.*

**Ключевые слова:** ацетиленовый эфир, функционализированные фураны, электрон-акцепторный имид, фосфорный имид, трифенилфосфин.

Органофосфорные соединения [1, 2] очень часто используются в органическом синтезе как ценные реагенты, лиганды в ряде металл-транзитных катализаторов [3]. Фосфорные ими́ды – это особый класс цвиттерионов, которые являются сильными нуклеофильными электро-донорными карбанионами. Распределение электронов вокруг  $P^+-C^-$  связи и его последующими химическое действие было апробировано и изучено теоретически, спектроскопически и кристаллографически [4]. Они являются отличными лигандами и опережающими в своих лигандных свойствах с нестабильными имидами, в связи с их амбидентностью и химическим характером. Протонная близость этих ими́дов может быть использована как молекулярный гид в качестве синтетического реагента, а их функция лиганда в координационной химии [3, 5]. Нуклеофильность ими́дного углерода – механический важный фактор в использовании этих ими́дов как реактивов Виттига. Фосфорные ими́ды также очень важны в синтезе натуральных продуктов и веществ с биологической и фармакологической

активностью [1,2]. В последние годы мы разработали одностадийный метод синтеза стабилизированных имидов.

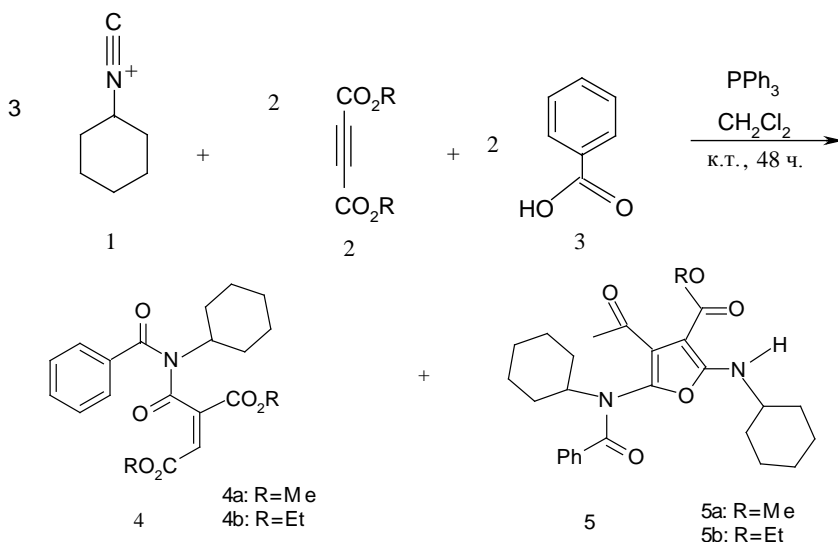
Протонирование реактивных интермедиатов, полученных из реакции между трифенилфосфином и диалкил ацетилендикарбоксилатом 2 с бензойной кислотой 3 дает винилтрифенилфосфониевой соли с последующим комплексобразованием с циклогексил изоцианидом 1 с получением соответствующих функционализацией фуранов 5 и имидов 4 с хорошим выходом в нейтральных условиях (схема 1). Реакция протекает умеренно и без побочных реакций. Реакции были завершены за 48 часов и функционализированные фураны были определены в качестве основного продукта (табл.1). В данной трифенилфосфин действует как катализатор. В отсутствие трифенилфосфина реакции были завершены в течение 72 часов в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и комнатной температуре, и имиды 4 были основными продуктами (табл.1) [11, 12].

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) спектр соединения 4 показал наличие стереоизомера (E) для каждого имида 4. Z-изомеры являются более реактивны, чем E изомеры в процессе образования аддуктов с циклогексил изоцианида 1 и действуют как интермедиаты в образовании фуранов 5. Реакция стереоселективна.

Таблица 1

### Синтез имидов 4 и фуранов 5

Номер	Продукт	В присутствии $\text{PPh}_3$ (комн.темп., 48 ч.)		В отсутствие $\text{PPh}_3$ (комн. темп., 72 ч.)	
		Общий выход, %	соотношение	Общий выход, %	соотношение 4:5
1	4a/5a	88%	30/70	83%	83/17
2	4b/5b	82%	35/65	83%	85/15



Механизм реакции взаимодействия трифенилфосфина, циклогексил изоцианида (1), диалкил ацетилендикарбоксилата (2) и бензойной кислоты (3) не был установлен экспериментально. Структуры продуктов были подтверждены ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрами.

### Экспериментальная часть

$^1\text{H}$  (250.13 МГц) и  $^{13}\text{C}$  (62.90 МГц) данные были сняты на спектрометре Bruker 250 в  $\text{CDCl}_3$  с тетраметилсиланом – в качестве исходного стандарта. ИК-спектры были сняты на Mattson-1000 FTIR спектрофотометра. Исходные материалы – растворы, полученные из Merck (Германия) и Fluka (Швейцария) и были использованы без дополнительной очистки. Фязиш – хроматографическая колонка была изготовлена из порошка силикагеля Мерекка.

#### Общая процедура получения соединений 4а – в и 5а – в.

В перемешиваемый на магнитной мешалке раствор трифенилфосфина (0.262 г 1 ммоль/ и бензойной кислоты 3) и (0.28 г, 2 ммоль) в сухом  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 мл) при  $-10^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. Смесь была выдержана в тепле до комнатной температуры и к ней по каплям добавляли раствор циклогексен изоцианида 1 (3 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 мл) в течение 10 минут. Смесь перемешивали 48 часов. Растворитель удалили под давлением, а вязкий осадок очистили флэш колоночной хроматографией (силикагель, светлый петролейный эфир – этилацетат).

Характеристические данные представлены в следующем разделе.

#### Диметил (E)-2-{{бензоил(циклогексил)-амино}карбонил}-2-бутендиоат-4а

Вязкая желтая маслянистая жидкость, ИК (KBr) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1730 (OCNCO), 1685 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 1615 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1538 и 1453 (Ph), 1369, 1261, 1207, и 1161 (C-O).  $^1\text{H}$  NMR (250.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  0.89–2.4 (11 H, m, циклогексил), 3.76 (3 H, s, OMe), 3.81 (3 H, s, OMe), 6.53 (1 H, s, NH), 7.24–7.72 (5 H, m, ar).  $^{13}\text{C}$  NMR (62.90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  24.71 (циклогексил. $\text{CH}_2$ ), 26.33 (циклогексил. $\text{CH}_2$ ), 29.29 (циклогексил.  $\text{CH}_2$ ), 52.33 (OMe), 52.97 (OMe), 60.39 (циклогексил. CH), 128.44 (2  $\text{CH}_{\text{ortho}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.58 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 132.55 ( $\text{CH}_{\text{para}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 135.34 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 142.46 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 163.14 (PhCONCO), 164.58 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 165.72 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 175.12 (PhCON).

#### Диэтил (E)-2-{{бензоил(циклогекссил)-амино}карбонил}-2-бутендиоат 4б

Вязкая желтая маслянистая жидкость, ИК (KBr) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1731 (OCNCO), 1669 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 1608 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1530 и 1453 (Ph), 1373, 1261, 1200 и 1161 (C-O).  $^1\text{H}$  NMR (250.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  1.25 (3 H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (3 H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.5–2.4 (11 H, m, циклогексил), 4.2 (2 H, q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 4.28 (2 H, q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 6.52 (1 H, s, NH), 7.2–8.1 (5 H, m, ar).  $^{13}\text{C}$  NMR (62.90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  13.94 ( $\text{CH}_3$ ), 14.04 ( $\text{CH}_3$ ), 24.61 (циклогексил. $\text{CH}_2$ ), 26.35 (циклогексил. $\text{CH}_2$ ), 29.29

(циклогексил. $\text{CH}_2$ ), 60.35 ( $\text{OCH}_2$ ), 61.40 ( $\text{OCH}_2$ ), 62.17 (циклогексил. $\text{CH}$ ), 128.45 (2  $\text{CH}_{\text{ortho}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.52 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 129.51 ( $\text{CH}_{\text{para}}$   $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 135.49 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 142.65 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 162.65 ( $\text{PhCONCO}$ ), 164.22 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 165.91 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 175.05 ( $\text{PhCON}$ ).

### **Диметил-2-[бензоил(циклогексил)амино]-5-(циклогексил)-3,4-фурандикарбоксилат 5a**

Вязкая желтая маслянистая жидкость, ИК ( $\text{KBr}$ ) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3461 ( $\text{NH}$ ), 1738 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 1676 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 1607 ( $\text{CON}$ ), 1238 ( $\text{C-O}$ ).  $^1\text{H NMR}$  (250.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  0.9–2.4 (11 H, m, циклогексил.), 3.65 (3 H, s,  $\text{OMe}$ ), 3.70 (3 H, s,  $\text{OMe}$ ), 6.53 (1 H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ ,  $\text{NH}$ ), 7.24–7.72 (5 H, m, ar.).  $^{13}\text{C NMR}$  (62.90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  24.45 (циклогексил.  $\text{CH}_2$ ), 25.37 (циклогексил.  $\text{CH}_2$ ), 33.29 (циклогексил.  $\text{CH}_2$ ), 50.96 (циклогексил.  $\text{CH}$ ), 51.54 ( $\text{OMe}$ ), 51.81 ( $\text{OMe}$ ), 56.73 (циклогексил.  $\text{CH}$ ), 85.48 ( $\text{C4}$  фурана), 114.05 ( $\text{C3}$  фурана), 127.28 ( $\text{CH}_{\text{para}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.62 (2  $\text{CH}_{\text{ortho}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.14 (2  $\text{CH}_{\text{meta}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 136.45 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 138.73 ( $\text{C5}$  фурана), 159.46 ( $\text{C2}$  фурана), 162.29 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 164.96 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 171.23 ( $\text{NCO}$ ).

### **Диэтил-2-[Бензоил(циклогексил)амино]-5-(циклогексиламино)-3,4-фурандикарбоксилат 5b**

Вязкая желтая маслянистая жидкость, ИК ( $\text{KBr}$ ) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3353 ( $\text{NH}$ ), 1723 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 1669 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 1607 ( $\text{CON}$ ), 1238 ( $\text{C-O}$ ).  $^1\text{H NMR}$  (250.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  1.21 (3 H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (3 H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0.8–2.4 (11 H, m, циклогексил.), 3.49–4.51 (4 H, m,  $\text{OCH}_2$ ), 6.64 (1 H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ ,  $\text{NH}$ ), 7.2–8.2 (5H, m, ar.).  $^{13}\text{C NMR}$  (62.90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  14.05 ( $\text{CH}_3$ ), 14.22 ( $\text{CH}_3$ ), 24.44(циклогексил. $\text{CH}_2$ ), 24.59 ( $\text{CH}_2$ ), 24.70 (циклогексил. $\text{CH}_2$ ), 25.38 (циклогексил. $\text{CH}_2$ ), 51.49 (циклогексил. $\text{CH}$ ), 56.77 (циклогексил.  $\text{CH}$ ), 59.68 ( $\text{OCH}_2$ ), 61.01 ( $\text{OCH}_2$ ), 85.76 ( $\text{C4}$  фурана), 114.54 ( $\text{C3}$  фурана), 127.43 ( $\text{CH}_{\text{para}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.73 (2  $\text{CH}_{\text{ortho}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.11 (2  $\text{CH}_{\text{meta}}$   $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 136.35 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$   $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 137.99 ( $\text{C5}$  фурана), 159.36 ( $\text{C2}$  фурана), 162.20 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 164.62 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 171.26 ( $\text{NCO}$ ).

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Kolodiaznyi O. I., Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis Wiley, New York, 1999, 567 p.
2. Cobridge D.E.C., «Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology», 5th ed.; Elsevier, Amsterdam, 1995, 1208 p.
3. Kaska W.C. The coordination chemistry of ylides //Chem. Rev.1983,v.48, pp.1-58.
4. Ramazani A., Kazemizadeh A. R., Ahmadi E., Slepokura K., Lis, T. Z. Synthesis and x-ray single crystal structure of dialkyl 2-[1-(2,2-dimethylpropionyl)-3,3-dimethyl-2-oxobutyl]-3-(triphenylphosphoranylidene)succinates Ramazania //Naturforsch, 2006, v.61b, pp. 1128-1133.
5. Maryanoff B. E., Reitz A. B. The Wittig olefination reaction and modifications involving phosphoryl-stabilized carbanions. Stereochemistry, mechanism, and selected synthetic aspects //Chem. Rev.1989, v. 89, pp.863-927.
6. Yavari I., Ramazani A. Synthesis of densely functionalized N-hydroxypyrroles mediated by vinyltriphenylphosphonium salt //Synth. Commun. 1996, v.26, p. 4495-4499.

7. Yavari I., Ramazani A. One-pot stereoselective synthesis of dimethyl (2-hydroxy-4,4-dimethylcyclohex-1-en-6-one-1-yl)-3-(diphenylphosphonato)butanedioate //Phosphorus, Sulfur and Silicon. 1997, v.130, pp.73-77.
8. Ramazani A., Bodaghi A. One-pot, four-component synthesis of dialkyl [indane-1,3-dione-2-ylidene]alkoxysuccinates //Tetrahedron Lett. 2000, v. 41, pp. 567-568.
9. Pakravan P., Ramazani A., Noshiranzadeh N., Sedrpoushan A. One-pot synthesis of fluorine-containing alkenes from in situ-generated stabilized phosphorus ylides // Phosphorus, Sulfur and Silicon 2007, v.182, pp.545-549.
10. Ramazani A., Rahimifar M., Souldozi A. Silica-gel catalyzed stereoselective conversion of stabilized phosphorus ylides to dialkyl (Z)-2-(2-methoxycarbonyl-phenoxy)-2-butenedioates in solvent-free conditions //Phosphorus, Sulfur and Silicon. 2007, v.182, pp.1-5.
11. Alizadeh A., Rostania S., Hu M. L. A novel four-component reaction for the synthesis of 2,5-diaminofuran derivatives, Synlett. 2006, pp.1592-1595.
12. Souldozi A., Ramazani A., Bouslimani N., Welter R. The reaction of (N-isocyanimino) triphenylphosphorane with dialkyl acetylenedicarboxylates in the presence of 1,3-diphenyl-1,3-propanedione: a novel three-component reaction for the stereoselective synthesis of dialkyl (Z)-2-(5,7-diphenyl-1,3,4-oxadiazepin-2-yl)-2-butenedioates, //Tetrahedron Lett. 2007, v.48, pp. 2617-2620.

**ƏVƏZLİ İMİDLƏRİN VƏ FURANLARIN VINİLFOSFONIUM DUZUNUN  
İNTERMEDİAT KİMİ ALINMASI YOLU İLƏ BENZOY TURŞUSU,  
TSİKLOHEKSİL İZOSİANİD VƏ ASETİLEN EFİRLƏRİNİN KÖMƏYİLƏ SİNTEZİ**

**A.M.MƏHƏRRƏMOV, M.VƏLİZADƏ, L.A.CAVADOVA,  
R.A.NƏCƏFOVA, M.Ə.ALLAHVERDİYEV**

**XÜLASƏ**

Üçfenilfosfin və dialkil asetilendikarboksilatın reaksiyasından alınan intermediatların protonlaşması zamanı vinilfosfonium duzları alınır ki, onların da öz növbəsində tsikloheksil izosianid ilə kompleks əmələ gəlməsində müvafiq əvəzlənmiş furanlar və imidlər yüksək çıxım və stereoselektivliklə alınır.

**Açar sözlər:** asetilen efirləri, funksionaləvəzli furanlar, elektron-akseptor imidlər, üçfenilfosfin.

**VINYLPHOSPHONIUM SALT MEDIATED PREPARATION OF SUBSTITUTED  
IMIDES AND FURANS FROM BENZOIC ACID, CYCLOHEXYL  
ISOCYANIDE, AND ACETYLENIC ESTERS**

**A.M.MAHARRAMOV, M.VALIZADEH, L.A.JAVADOVA,  
R.A.NAJAFOVA, M.A.ALLAHEVRDIYEV**

**SUMMARY**

Protonation of the reactive intermediates produced in the reaction between triphenylphosphine and dialkyl acetylenedicarboxylates by benzoic acid leads to vinyltriphenylphosphonium salts, which undergo complex reactions with cyclohexyl isocyanide to produce corresponding substituted furans and imides in fairly good yields in a stereoselective manner.

**Key words:** asetilene ethers, functionally-substituted furans, electron-acceptor imides, threephenylphosphine.