

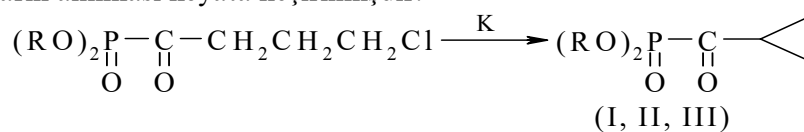
γ -XLOBUTİRİLFOSFONATLARIN TSİKLLƏŞMƏSİ

Ə.N.QULİYEV

Fosfor üzvi birləşmələrin sintezi genişləndikcə ketofosfonatlar sahəsində tədqiqat işləri də böyük maraq doğurur. Ketofosfonatlar ilkin maddə kimi üzvi sintezin əsasını təşkil edir. Ketofosfonatlardan şəraitdən asılı olaraq müxtəlif istiqamətlərdə tsiklləşmə məhsulları alınır. γ -Xlorbutiril fosfonatların inert həlledici mühitində kalium metalının təsirindən malekuldaxili tsiklləşməsi nəticəsində tsiklopropanın fosforlaşmış törəmələri sintez olunmuşdur.

α -Ketofosfon turşusunun efirləri uzun müddət müqayisə ediləcək dərəcədə az öyrənilmişdir. Son illər bu sahədə geniş miqyasda tədqiqat işləri həyata keçirilmiş, fosfor üzvi birləşmələrin özünəməxsusluğu öyrənilmişdir [1].

Trialkilfosfitin γ -xlorbutirilxloridlə neytral həlledici mühitində 0–10°C temperaturda qarşılıqlı təsirindən γ -xlorbutirilfosfonatlar, başqa sözlə α -ketofosfonatlar alınmışdır. Termiki tsiklləşmə nəticəsində α -ketofosfonatlar fosfor atomunda olan alkoksi qrupun iştirakı ilə alkilhallogenidin ayrılması nəticəsində fosforinanlar sintez olunmuşdur [2]. Həmçinin α -fosforil-γ -xlorbutanoilin kalium metalı ilə reaksiyasından tsiklopropanın törəməsinin alınması da mümkündür. Bu reaksiyalardan fərqli olaraq müəyyən şəraitdə digər tsiklləşmə istiqaməti də mövcuddur ki, bu zaman tsiklopropanın fosforlaşmış törəməsi alınır. Gözləmək olardı ki, γ -xlorbutirilfosfonatın tsiklləşməsi çətin gedən reaksiyadır, ona görə ki, bu cür tsiklləşmə üçün α -vəziyyətində hidrogenin az mütəhərrik olmasıdır. Lakin heminal əvəz olunmuş tsiklopropan törəməsi artıq sintez olunmuşdur [3]. Həmin şəraitində γ -xlorbutirilfosfonatların 1,3-eliminləşmə reaksiyası üzrə molekul daxili tsiklləşmə ilə α -ketofosfonatların tsiklik sırasını – tsiklopropilkarbonilfosfonatların alınması həyata keçirilmişdir.



R = C₂H₅ (I); C₃H₇ (II); C₃H₇ -i(III).

Malekuldaxili tsiklləşmə reaksiyasının mexanizmini malekuldaxili nukleofil əvəz olunma reaksiyası karbanionun γ -vəziyyətdə olan xlor atomunu əvəzetməsi ilə tsiklopropanın fosforlu birləşməsi alınır.

Tsiklopropilkarbonilfosfon turşusunun diizopropil efiri (III)

Anoloji şəraitdə 100 ml toluol mühitində 1,2 q kalium metalı və 8,3 q χ -xlorbutirilfosfon turşusunun diizopropil efirinin 15 ml toluolda qarışığı əlavə edilərək, 5,0 q (70%) (III) alınmışdır.

Xülasə

Müxtəlif tsiklik quruluşlu fosforlu üzvi birləşmələrin sintezində keto-fosfonatlar əsas birləşmə rolunu oynayır. İnetr həlledici mühitində ketofosfonatların quruluşunda olan karbonil qrupu α -vəziyyətində olan hidrogen atomunun mütəhərrikliliyini artırır və kalium metalı ilə təsirindən aniona çevrilərək, anionun həmləsi nəticəsində tsiklopropanın fosforlu törəməsinə çevrilir.

ƏDƏBİYYAT

- [1] Жданов Ю.А., Узлова Л.А., Глебова З.И. Успехи химии. 1980, 49, вып.9, с.1730-750
- [2] Исмаилов В.М., Гулиев А.Н., Зыкова Т.В. Ж.общ. химии. 1983, т.53, вып.12, с.2791-2792.
- [3] Исмаилов В.М., Гулиев А.Н., Москва В.В., Ж.общ. химии. 1985, т.55, вып.10, с.2393-2394.
- [4] Berlin K., Dorrell, Hellwege M., Nagabhusanam M. J. Org. Chem., 1965, v.30, №4, p.1265-1267.

ЦИКЛОЗАЦИЯ χ -ХЛОРБУТИРИЛФОСФОНАТОВ

А.Н.ГУЛИЕВ

АННОТАЦИЯ

В синтезе различных циклических фосфорилированных продуктов, кетофосфонаты являются ключевыми соединениями. Это доказывается тем, что полярная карбонильная группа активизирует углеродный атом в α -положении и в особых условиях: в инертном растворителе в присутствии металлического калия происходит внутримолекулярная циклизация, которая завершается образованием фосфорилированных производных циклопропана.

CYCLIZATION OF χ -CHLOROBUTYRILPHOSPHANATES.

A.N.GULIYEV

ABSTRACT

Ketophosphonates are the key compounds in the synthesis of the various cycle phosphorylation products. It was proved by the intermolecular cyclisation, that took place because the polar carbonyl group activated the $\alpha - C$ atom and in the separate conditions: inert solvent, the presence of K (metallic) ended by the formation of phosphorylation derivatives of cyclopropane.