

**АЛКИЛИРОВАНИЕ ФОСФОНУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА
И ИХ ОКСИМОВ ГАЛОИДАЛЛИЛОМ И ГАЛОИДПРОПАРГИЛОМ****Т.М.ГЮЛЬМАЛИЕВ, В.М.ИСМАИЛОВ, З.И.ИСМАИЛОВ,
И.А.МАМЕДОВ, М.М.ТИНАВАСОВА, Н.Н.ЮСУБОВ***Бакинский Государственный Университет
niftali-yusubov@rambler.ru*

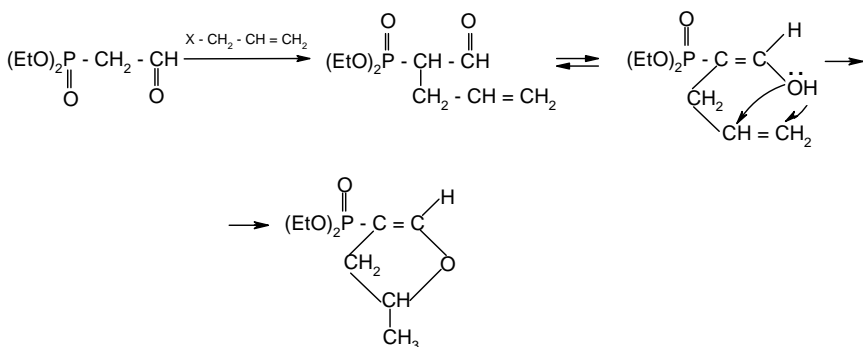
Показано, что алкилирование α -фосфорилкарбонильных соединений галоидаллилом и галоидпропаргиллом протекает по активной метиленовой группе с дальнейшим внутримолекулярным O – алкилированием в производные фурана. Оксимы α – фосфорилкарбонильных соединений взаимодействуют с указанными электрофильными реагентами по гидроксильной группе оксимов.

В ранних исследованиях было показано [1–4], что алкилирование α -фосфорилкарбонильных соединений галоидными алкилами, протекает довольно сложно и направление реакции, в первую очередь, определяется природой реагирующих веществ. При этом были выделены как продукты O – алкилирования по карбонильному и фосфорильному кислороду, так и продукты C – алкилирования, а также продукты образованные с участием всех указанных центров – трансфосфацикланы.

В настоящей работе показано, что двойственная реакционная способность фосфорилкарбонильных соединений наблюдается при конденсации последних с галоидаллилом и галоидпропаргиллом. Наличие двойственной реакционной способности α – фосфорильных карбонильных соединений может служить достаточным доказательством существования прототропной таутометрии, и рассматривается как одно из доказательств его существования.

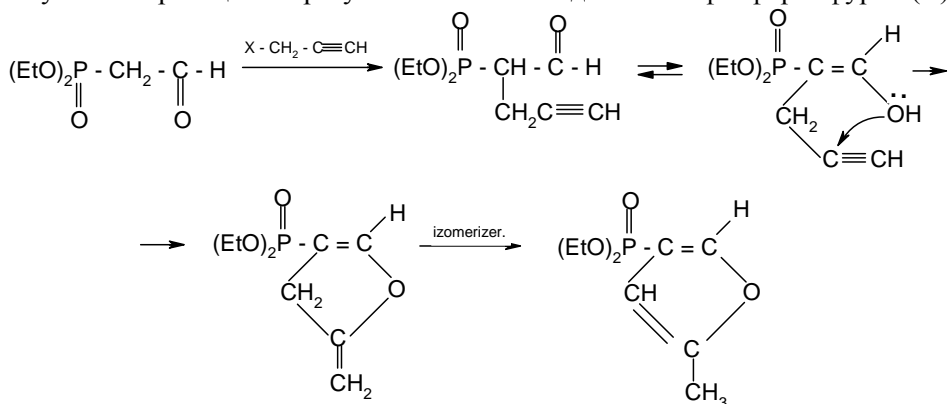
Натриевые, калиевые производные α -фосфорилкарбонильных соединений являются сильными нуклеофильными реагентами и легко вступают в реакции электрофильными реагентами. В качестве последних нами выбраны хлористый, бромистый аллил – и пропаргиллы.

Алкилирование фосфонуksуного альдегида указанными реагентами осуществляли в диметилсульфоксиде в присутствии K_2CO_3 . Реакция протекает по активной метиленовой группе первого, однако, продукт алкилирования в дальнейшем претерпевает прототропную таутометрию с образованием енола, который далее подвергается внутримолекулярному O – алкилированию с образованием фуранного ядра (I):



X = Cl, Br I

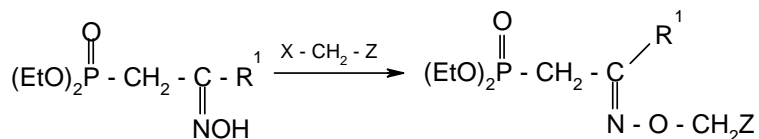
В случае хлористого пропаргила первоначально образованный экзо – метилгидрофуран, в условиях большого избытка основания претерпевает дальнейшую изомеризацию образуя 2 – метил – 4 – диалкоксифосфорилфуран (II):



II

X = Cl, Br

Оксимы фосфонуксусного альдегида и фосфонацетона, которым не свойственно альдо – енольная и кето – енольная таутомерия, а следовательно и двойственная реакционная способность, однако содержащие более активные гидроксигруппы, чем активное метиленовое звено, алкилируются по гидроксильной группе оксимов образуя продукты O – алкилирование оксимов:



III - VI

Z = -CH=CH₂; R¹ = H (III), CH₃ (V)

Z = -C≡CH; R¹ = H (IV); CH₃ (VI)

X = Cl, Br

В аналогичных условиях из 15 г фосфонуксусного альдегида, 50 мл бензола, 2 г натрия и 8 г бромистого аллила получено 8.5 г (58%) продукта I.

2-метил-4-этоксифосфорилфуран (II). В аналогичных условиях, из смеси 10 г диэтоксифосфонуксусного альдегида, 1.3 г натрия и 3.6 г хлористого пропаргила в 50 мл бензола получен продукт II с выходом 7.5 г (63%), т.кип. 114-116 °С (1мм рт.ст.), d_4^{20} 1.1689, n_D^{20} 1.5091, MR_D : найд. 62.87; выч. 62.37. Найдено, % : С 49.76; Н 7.23; Р 15.40. $C_9H_{15}O_4P$. Вычислено, % : С 49.54; Н 6.88; Р 14.22.

Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.; J Гц): 1.25 т (6H, 2CH₃), 1.3 д (3H, CH₃-C), 2.3 с (3H, CH₃-C=), 4.1 м (4H, 2OCH₂), 5.3 д (1H, CH=; $J_{HP}=7$).

В аналогичных условиях из 10 г фосфонуксусного альдегида, 50 мл бензола, 1.3 г натрия и 5.7 г бромистого пропаргила получен продукт II с выходом 8 г (69%).

Общая методика О-алкилирования оксимов. К смеси 7.5 г оксима – диэтилового эфира фосфонацетона или фосфонуксусного альдегида, 2 г NaOH, 70 мл этилового спирта по каплям добавляли 1г аллил хлористый. После смесь при перемешивании нагревали 3 часа, при 60 – 70 °С, затем 2 ч при комнатной температуре. Отгоняли растворитель.

Из оксима фосфонуксусного альдегида и хлористого аллила получен продукт III с выходом 5.5 г (63%), т. кип. 89-90 °С (1мм рт.ст.), d_4^{20} 1.1002, n_D^{20} 1.4580, MR_D найд. 67.04, выч. 67.05. Найдено, %: С 45.95; N 5.35; Р 14.22. $C_9H_{18}NO_4P$. Вычислено, % : С 45.95; N 5.95; Р 13.19.

Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.; J Гц) : 1.2 т (6H, 2CH₃), 2.55 и 2.88 к (2H, P-CH₂ син- и антиизомера; $^2J_{PCH_2} = 20$), 4.3 д (2H, OCH₂-C=C), 5.3 м (1H, CH=C), 5.8 к (1H, C=CH₂), 6.65 к (1H, CH=N, $^3J_{HN}=5$, $^3J_{HP}=6.4$)

Из оксима фосфонуксусного альдегида и бромистого аллила получили продукт III с выходом 7 г (82 %).

Из оксима фосфонуксусного альдегида и хлористого пропаргила получен продукт IV с выходом 4.5 г (51%), т.кип. 109-111 °С (1 мм рт.ст.), d_4^{20} 1.0911, n_D^{20} 1.4465, MR_D найд. 64.97, выч. 65.46. Найдено, %: С 46.97; N 6.34; Р 14.12. $C_9H_{16}NO_4P$. Вычислено, % : С 46.35; N 6.00; Р 13.90.

Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.) : 2.4 с (1H, $\equiv C-H$), 4.6 с (2H, OCH₂-C \equiv C).

Из оксима фосфонуксусного альдегида и бромистого пропаргила получили продукт IV с выходом 5.1 г (58 %).

Из оксима фосфонацетона и хлористого аллила получен продукт V с выходом 5.3 г (60%), т.кип. 89-92 °С (0.5 мм рт.ст.), d_4^{20} 1.1358, n_D^{20} 1.4930, MR_D найд. 70.97, выч. 71.68. Найдено, % : С 48.76; N 6.04; Р 12.23. $C_{10}H_{20}NO_4P$. Вычислено, % : С 48.14; N 5.62; Р 12.44.

Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., J Гц): 1.1 т (6H, 2CH₃), 2.1 с (3H, CH₃-C=), 2.80 к (2H, PCH₂; $^2J_{PCH_2}=20$), 4.0 м (4H, 2OCH₂), 4.5 д (2H, CH₂-CH-), 5.2 м (1H, CH=C), 5.8 к (2H, =CH₂).

Из оксима фосфонацетона и бромистого аллила получили продукт V с выходом 6.1 г (58 %).

Из оксима фосфонацетона и хлористого пропаргила получен продукт VI с выходом 4.7 г (52%), т. кип. 101-103 °С (0.5 мм рт.ст.), d_4^{20} 1.1399, n_D^{20} 1.4875,

MR_D найд. 69.45, выч. 70.08. Найдено, % : С 48.11; N 5.91; P 13.13;. C₁₀H₁₈PO₄N. Вычислено, % : С 48.58; N5.66; P 12.55.

Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2.4 с (1H, ≡C-H), 4.5 с (2H, OCH₂-C≡C).

Из оксима фосфонацетона и бромистого аллила получили продукт VI с выходом 5.8 г (67 %).

Синтез нитрила ди-н-пропилового эфира фосфонуксунной кислоты.

Реакцией 24.8г уксуснокислого натрия, 52г ди-н-пропилового эфира фосфонуксунного альдегида и 17.3г солянокислого гидросиламина в 50 мл воды получали оксим, который в процессе разгонки при температуре бани 160-170⁰С дегидратируется до соединения VII с выходом 18.65 г (62%), т.кип. 108⁰С (0.5 мм рт.ст.), d₄²⁰ 1.0604, n_D²⁰ 1.4235. Найдено, %: С 47.23; N 7.56; P 15.62. C₈H₁₆NO₃P. С 46.82; N 6.82; P 15.12.

Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J Гц): 0.95 т (3H, CH₃), 1.75 с (2H, CH₂CH₂), 2.98 д (2H, CH₂P; ²J_{HP}=20), 4.0 с (2H, CH₂O; ³J_{HH}= 6.4, ³J_{HP}=8).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.; J Гц): 10.4 (C₁), 24.4 (C₂; J_{CP}= 7), 69.5 (C₃. J_{CP}= 7.3), 15.1 (C₄, J_{CP}=141), 113.5 (C₅, J_{CP} = 12.5). Химический сдвиг фосфора соответствует фосфонатной структуре и составляет 15.4 м.д.

Синтез амидов. К 1 г оксима диэтилового эфира фосфонуксунного альдегида и фосфонацетона добавляли каплю H₂SO₄ (конц.), наблюдалось разогревание смеси. В результате проведенной перегруппировки получена смесь амидов, соотношение которых соответствует соотношению оксимов в смеси.

Из оксима фосфонуксунного альдегида получена смесь продукта VIII и X с общим выходом 0.9 г (89%), т.кип. 111-113⁰С (1мм рт.ст.), d₄²⁰ 1.1238, n_D²⁰ 1.4470.

Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.20 т (6H, 2OCH₂CH₃), 2.3 с (1H, OCH), 3.1 д (2H, P-CH₂; ²J_{PH}= 20 Гц), 4.0 м (4H, 2OCH₂), 7.3 с (2H, NH₂).

В аналогичных условиях из 1.2 г оксима фосфонацетона получена смесь продукт IX-XI с выходом 0.92 г (91%), т.кип. 117-119⁰С (1 мм рт.ст.), d₄²⁰ 1.0753, n_D²⁰ 1.4485.

Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.20 т (6H, 2OCH₂CH₃), 1.6 т (3H, CH₃), 3.1 д (2H, P-CH₂; ²J_{PH}= 20 Гц), 4.0 м (4H, 2OCH₂), 6.5 с (1H, NHCO).

Спектры ЯМР регистрировали в CCl₄ на спектрометре Bruker – 300 (300 и 75 МГц), внутренний стандарт ТМС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исмаилов В.М., Кантаева М.М., Ахмедов Ш.Т., Москва В.В. // ЖОХ, 1985, т. 55, в. 8, с. 1873.
2. Ismailov V., Aydin A., Guseynov F. // Tetrahedron, 1999, v. 55, p. 8423.
3. Исмаилов В.М., Гюльмалиев Т.М., Мамедов И.А., Юсубов Н.Н. // Аз. хим. журнал, 2008, №3, с. 160.
4. Бакибаев А., Мамаева Е.А., Юровский Н.Ю. и др. Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений. Томск: Аграф-Пресс, 2007, с. 43.

**FOSFONSİRKƏ ALDEHİDİNİN VƏ OKSİMLƏRİNİN HALOİDALILLƏ VƏ
HALOİDPROPAQİLLƏ ALKİLLƏŞMƏSİ**

**T.M.GÜLMALİYEV, V.M.İSMAYİLOV, Z.İ.İSMAYİLOV, İ.Ə.MƏMMƏDOV,
M.M.TİNAVASOVA, N.N.YUSUBOV**

XÜLASƏ

Göstərilmişdir ki, α -fosforilkarbonil birləşmələrin haloidalillə və proparqillə alkilləşmə reaksiyası aktiv metilen qrupu ilə gedir, sonradan molekuldaxili O – alkilləşmə nəticəsində furan törəmələrinə çevrilir. α - Fosforilkarbonil birləşmələrinin oksimləri göstərilən elektrofil reaqentlərin qarşılıqlı təsiri ilə oksimlərin hidroksil qrupu ilə qədir.

**ALKYLATION OF PHOSPHONACETIC ALDEHYDE AND ITS OXYMES
WITH HALOGENALLYL AND HALOGENPROPARGYL**

**T.M.GULMALİYEV, V.M.ISMAYİLOV, Z.I.ISMAYİLOV, I.A.MAMMADOV,
M.M.TINAVASOVA, N.N.YUSUBOV**

SUMMARY

The article shows that alkylation of α - phosphorylcarbonyl compounds with halogenallyl and halogenpropargyl proceeds in the active methylene group with subsequent intramolecular O – alkylation to furane derivatives. The reaction of oximes of α - phosphorylcarbonyl compounds with electrophilic reagents proceeds the hydroxyl group of oximes.