

Для цитирования:

Исмаилов В.М., Юсубов Н.Н., Садыхова Н.Д., Ибрагимова Г.Г., Мамедов И.А. Алкилирование триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты и диэтоксидицианометилфосфоната галоидацетальми и продукты их превращения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 2. С. 13–16.

For citation:

Ismailov V.M., Yusubov N.N., Sadykhova N.D., Ibragimova G.G., Mamedov I.A. Alkylation of triethyl ester of phosphonoacetic acid and diethoxycyanomethylphosphonate with haloidacetals and products of their transformation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 2. P. 13–16.

УДК: 547.341

В.М. Исмаилов, Н.Н. Юсубов, Н.Д. Садыхова, Г.Г. Ибрагимова, И.А. Мамедов

Валех Мехралы оглы Исмаилов, Нифталы Надир оглы Юсубов (✉), Нурлана Дильгям гызы Садыхова, Гезал Гамид гызы Ибрагимова, Искандер Алирза оглы Мамедов

Кафедра органической химии, Бакинский госуниверситет, ул. З.Халилова, 23, Баку, AZ-1148, Азербайджан

E-mail: niftali-yusubov@rambler.ru (✉), yniftali@gmail.com

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТРИЭТИЛОВОГО ЭФИРА ФОСФОНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ДИЭТОКСИЦИАНОМЕТИЛФОСФОНАТА ГАЛОИДАЦЕТАЛЯМИ И ПРОДУКТЫ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Конденсацией фосфорорганических соединений с активной метиленовой группой с бром- и хлорацетальми получены новые представители фосфорилированных альдегидов со скрытой карбонильной группой. В реакциях синтезированных ацеталей и альдегидов с производными гидразина получены гидразоны.

Ключевые слова: галоидацетали, фосфонат, гидразон, гидразин, активная метиленовая группа, фосфорилированный альдегид

UDC: 547.341

V.M. Ismailov, N.N. Yusubov, N.D. Sadykhova, G.G. Ibragimova, I.A. Mamedov

Valekh M. Ismailov, Niftaly N. Yusubov (✉), Nurlana D. Sadykhova, Gezal G. Ibragimova, Iskander A. Mamedov

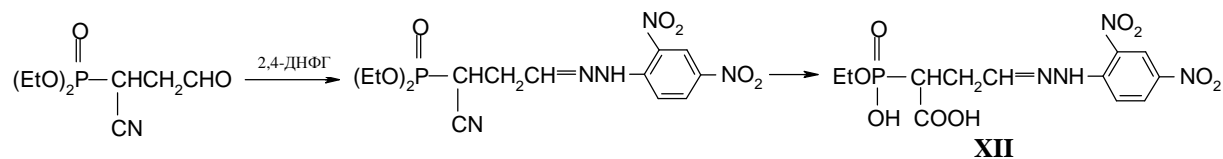
Department of Organic Chemistry, Baku State University, Z. Khalilov st., 23, Baku, AZ-1148, Azerbaijan

E-mail: niftali-yusubov@rambler.ru (✉), yniftali@gmail.com

ALKYLATION OF TRIETHYL ESTER OF PHOSPHONOACETIC ACID AND DIETHOXYCYANOMETHYLPHOSPHONATE WITH HALOIDACETALS AND PRODUCTS OF THEIR TRANSFORMATION

The method was developed for synthesis of hard-to-reach phosphorylated aldehydes with hidden carbonyl group. As compounds with active methylene group triethyl ethers of phosphonoacetic acid and diethoxycyanomethyl phosphonate were used at the condensation with bromo- and chloroacetals to produce the corresponding acetals. It was found that in the mentioned phosphonates the alkylation by haloid acetal occurs exceptionally on the carbon atom of active methylene group, not touching the nitrile and ester groups. The hydrolysis of obtained phosphorylated acetals led to preparation of phosphorylated aldehydes. It was found that an application of chlorinated acetals led to

ских соединений. Так, гидразон **XI** получен взаимодействием **VII** с 2,4-ДНФГ. Полученный гидразон **XI** при выдерживании в условиях синтеза гид-



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая методика алкилирования соединений I, II. Смесь 0,1 моль фосфонатов **I** и **II**, 0,1 моль галоацетата и 0,4 моль поташа перемешивали в 100 мл ДМСО при 60-70 °С (галоид-бром) или 100-110 °С (галоид-хлор) 6 ч, затем обрабатывали водой, эфиром, эфирную вытяжку сушили Na₂SO₄. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме.

Диэтилацеталь 3-циано-3-диэтоксифосфорилпропионового альдегида (III). Из 25 г диэтилцианометилфосфоната (**II**) и 28 г диэтилацетата бромуксусного альдегида получено соединение **III**, выход 11,5 г (28%), T_{кип.} 142-146 °С (2 мм рт.ст.), n_D²⁰ 1,4373. Найдено, %: С 49,14; Н 8,30; N 4,98; P 11,31. C₁₂H₂₄NO₅P. Вычислено, %: С 52,74; Н 8,79; N 5,12; P 11,35.

ИК-спектр (см⁻¹): 1268 (P=O); 2263 (CN). ЯМР ¹H (δ, м.д., J в Гц): 0,95-1,1 м (14H, 4CH₃, CH₂), 2,95 м (1H, P-CH, ²J_{PCН} 20), 4,0 м (8H, 4CH₂O), 5,85 т (1H, HCOO, ³J_{PH} 7).

Диэтилацетилацеталь 4-циано-4-диэтоксифосфорилмаслянного альдегида (IV). Из 25 г диэтилцианометилфосфоната (**II**) и 30 г диэтилацетата 3-хлорпропионового альдегида получено соединение **IV**, выход 7,8 г (18%), T_{кип.} 135-137 °С (2 мм рт.ст.), n_D²⁰ 1,4289. Найдено, %: С 52,65; Н 9,05; N 4,76; P 9,92. C₁₃H₂₆NO₅P. Вычислено, %: С 54,35; Н 9,05; N 4,87; P 10,09.

ИК-спектр (см⁻¹): 1290(P=O); 2263 (CN). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J в Гц): 0,9-1,25 м (17H, 5CH₃, CH₂), 2,88 м (1H, РСН, ²J_{PCН} 20), 3,9-4,1 м (8H, 4CH₂O), 5,95 т (1H, HCOO).

Диэтилацеталь 3-этоксикарбонил-3-диэтилфосфорилпропионового альдегида (V). Из 30 г триэтилфосфоната и 26 г диэтилацетата бромуксусного альдегида получено соединение **V**, выход 6,8 г (15%), T_{кип.} 155-158 °С (2 мм.рт.ст.), n_D²⁰ 1,4362. Найдено, %: С 49,08; Н 8,12; P 9,02. C₁₄H₂₉O₇P. Вычислено, %: С 49,41; Н 8,25; P 9,11.

ИК спектр (см⁻¹): 1290 (P=O); 1753 (CO-OEt). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J в Гц): 0,9-1,25 м (17H, 5CH₃, CH₂), 2,88 м (1H, РСН, ²J_{PCН} 20), 3,9-4,1 м (10H, 5CH₂O), 5,95 т (1H, CH).

ролизуется по нитрильной и частично фосфорильной группам с образованием 4-[2-(2,4-динитрофенил)-гидразини-лиден]-2-[этокси(гидроксил)фосфорил]бутановой кислоты (**XII**):

Диэтилацеталь 4-этоксикарбонил-4-диэтилфосфорилмаслянного альдегида (VI).

Из 25 г триэтилфосфоната и 19 г диэтилацетата 3-хлорпропионового альдегида получен продукт **VI**, выход 7,6 г (18%), T_{кип.} 174 °С (2 мм рт.ст.), n_D²⁰ 1,4472. Найдено, %: С 50,53; Н 8,44; P 8,72. C₁₅H₃₁O₇P. Вычислено, %: С 50,84; Н 8,76; P 8,76.

ИК спектр (см⁻¹): 1290(P=O); 1756 (COOEt). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J в Гц): 0,9-1,20 м (19H, 5CH₃, CH₂-CH₂), 2,90 м (1H, РСН, ²J_{PCН} 20), 4,0 м (10H, 5OCH₂), 5,95 т (1H, CH).

3-Циано-3-диэтоксифосфорилпропионовый альдегид (VII). Гидролизом 3,5 г диэтилацетата 3-циано-3-диэтоксифосфорилпропионового альдегида (**III**), 1 г (избыток) 18% HCl получено 2,5 г (96%) соединения **VII**, T_{кип.} 128-129 °С (2 мм рт.ст.), n_D²⁰ 1,4359. Найдено, %: С 43,23; Н 6,09; N 6,17; P 13,89. C₈H₁₄NO₄P. Вычислено, %: С 43,43; Н 6,39; N 6,39; P 14,15.

ИК спектр (см⁻¹): 1275 (P=O), 1710 (C=O), 2265 (CN). ЯМР ¹H (δ, м.д., J в Гц): 1,0-1,1 т (6H, 2CH₃), 2,4 м (2H, CH₂CO), 2,95 м (1H, РСН, ²J_{PCН} 20), 4,0 м (4H, 2OCH₂), 9,3 т (1H, HCO).

4-Циано-4-диэтилфосфорилмаслянный альдегид (VIII). В аналогичных условиях из 2,7 г соединения **IV** получен продукт **VIII**, выход 2,4 г (92%), T_{кип.} 136 °С (2 мм рт.ст.), n_D²⁰ 1,4383. Найдено, %: С 46,07; Н 6,73; N 5,64; P 12,97. C₉H₁₆NO₄P. Вычислено, %: С 46,35; Н 6,86; N 6,00; P 13,30.

ИК спектр (см⁻¹): 1275 (P=O), 1710 (C=O), 2263 (CN). ЯМР ¹H (δ, м.д., J в Гц): 0,9-1,2 м (8H, 2CH₃, CH₂), 2,4 м (2H, CH₂-CO), 2,97 м (1H, РСН, ²J_{PCН} 20), 4,1 м (4H, 2OCH₂), 9,3 т (1H, CHO).

3-Этоксикарбонил-3-диэтоксифосфорилпропионовый альдегид (IX). В аналогичных условиях гидролизом 4 г соединения **V** получен продукт **IX**, выходом 2,6 г (95%), T_{кип.} 128 °С (2 мм рт.ст.), n_D²⁰ 1,4324. Найдено, %: С 45,03; Н 6,75; P 11,04. C₁₀H₁₉O₆P. Вычислено, %: С 45,11; Н 7,14; P 11,65.

ИК спектр (см⁻¹): 1240 (P=O), 1720 (C=O), 1753 (COOEt). ЯМР ¹H (δ, м.д., J в Гц): 1,0-1,1 т (9H, 3CH₃), 2,3 м (2H, CH₂CO), 2,98 м (1H, РСН, ²J_{PCН} 20), 4,1 м (6H, 3OCH₂), 9,3 т (1H, CHO).

4-Этоксикарбонил-4-диэтоксифосфорил-масляный альдегид (X). В аналогичных условиях из 3,8 г соединения VI получен продукт X, выход 2,5 г (93%), $T_{\text{кип.}}$ 138-141 °С (2 мм рт.ст.), n_D^{20} 1,4358. Найдено, %: С 46,98; Н 7,21; Р 10,68. $C_{11}H_{21}O_6P$. Вычислено, %: С 47,14; Н 7,50; Р 11,07.

ИК спектр (cm^{-1}): 1260 (P=O), 1710 (C=O), 1756 (COOEt). ЯМР 1H (δ , м.д.), J в Гц: 0,8-1,2 м (1H, 3CH₃, CH₂), 2,2 т (2H, CH₂CO), 3,2 м (1H, РСН, $^2J_{PCN}$ 20), 4,1 м (6H, 3CH₂O), 9,3 т (1H, НСО).

2,4-ДНФГ-3-циано-3-диэтоксифосфорил-пропионовый альдегид (XI). Реакцией 2,5 г диацеталя 3-циано-3-диэтоксифосфорилпропионового альдегида с 1,7 г 2,4-ДНФГ выделено 3,06 г (90%) соединения XI, $T_{\text{пл.}}$ 171-172 °С. Найдено, %: С 42,56; Н 4,38; N 17,34; Р 7,42. $C_{14}H_{18}N_5O_7P$. Вычислено, %: С 42,10; Н 4,51; N 17,54; Р 7,7.

ИК спектр (cm^{-1}): 1523 (NH); 1600 (Ph); 1625 (C=N); 2289 (CN). ЯМР 1H (δ , м.д., J в Гц): 1,0-1,2 м (6H, 2CH₃), 2,1 м (2H, CH₂-C=), 3,0 м (1H, РСН,

$^2J_{PCN}$ 20), 4,0 м (4H, 2CH₂O), 5,3 т (1H, CH=), 6,8-7,3 м (3H, Ph).

При выдерживании соединения XI, 2-3 дня, наблюдали изменение окраски кристаллов от светло-желтого до оранжевого цвета, соответствующего образованию 4-[2-(2,4-динитро-фенил)гидразилиден]-2-[этокси(гидрокси)фосфорил]бутановой кислоты (XII), выход 1,1 г (54%), $T_{\text{раз.}}$ 140 °С. Найдено, %: С 36,81; Н 3,54; N 14,21; Р 7,93. $C_{12}H_{15}N_4O_9P$. Вычислено, %: С 36,92; Н 3,54; N 14,36; Р 7,95.

ИК спектр (cm^{-1}): 1625 (C=N), 1753 (C=O). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д. (J, Гц): 1, 20 т (3H, CH₃), 2,30 м (2H, CH₂C=), 3,10 м (1H, РСН, $^2J_{PCN}$ 20), 4,10 м (2H, CH₂O), 5,50 т (1H, CH=), 6,80-7,40 м (3H, Ph), 12,50 с (1H, COOH).

Спектры ЯМР 1H соединений записаны при комнатной температуре на приборе Bruker A-300 с рабочей частотой 300 и 75 МГц, внутренний стандарт – ТМС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ismailov V.M., Adnan Aydin, Kantayeva M.M. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*. 1999. V. 149. P. 137.
2. Исмаилов В.М., Юсубов Н.Н., Мамедов И.А., Москва В.В. Конденсация α -фосфорилированных карбонильных соединений с бифункциональными азотистыми соединениями. *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т. 34. № 4. С. 171.
3. Исмаилов В.М., Юсубов Н.Н., Садыхова Н.Д., Мамедов И.А., Мамедбекова А.Р. Реакции трихлорангидридов фосфонкарбоновых кислот с ацетил-ацетоном, ацетоуксусым эфиром и фенолом. *ЖОХ*. 2016. Т. 86. Вып. 7. С. 1153.

REFERENCES

1. Ismailov V.M., Adnan Aydin, Kantayeva M.M. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*. 1999. V. 149. P. 137.
2. Ismailov V.M., Yusubov N.N., Mamedov I.A., Moskva V.V. Condensation of α -phosphorilated carbonyl compounds with bifunctional nitrogen compounds. *Butlerov's communications*. 2013. N 4. P. 51-54.
3. Ismailov V.M., Yusubov N.N., Sadykhova N.D., Mamedov I.A., Mamedbekova A.R. The reactions of threechloroanhydrides of phosphonic carbon acids with acethylacetones, acetoacethyc ester and phenols. *Journ. Gen. Chem*. 2016. V. 86. N 7. P. 1153 (in Russian).

Поступила в редакцию 18.05.2016

Принята к опубликованию 22.11.2016

Received 18.05.2016

Accepted 22.11.2016