

Н. В. Далматова, М. Ф. Нагимова, Ю. М. Садыкова,
А. Р. Бурликов, С. В. Бухаров

РЕАКЦИЯ 3-МЕТОКСИФЕНОЛА С ДИХЛОРАНГИДРИДОМ 2-ЭТОКСИВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ключевые слова: 3-метоксифенол, дихлорангидрид 2-этоксивинилфосфоновой кислоты, морфолин.

В результате конденсации дихлорангидрида 2-этоксивинилфосфоновой кислоты с 3-метоксифенолом получены фосфонаты различного строения. Структуры полученных продуктов подтверждены данными ЯМР ^1H , ^{31}P , ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Keywords: 3-methoxyphenol, 2-ethoxyvinylphosphonic acid dichloroanhydrid, morpholyne.

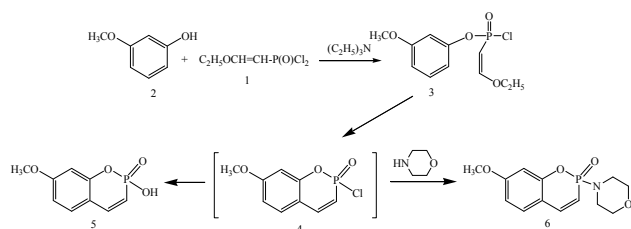
The condensation of 2-ethoxyvinylphosphonic acid dichloroanhydrid with 3-methoxyphenol results in the formation of different structure phosphonates. The structures of products were confirmed by NMR ^1H , ^{31}P , IR-spectroscopy and elemental analysis.

Гетероциклические системы 2Н-бензо[е]-1,2-оксафосфорин-3-ены – являются фосфорсодержащими аналогами гетероциклической системы кумарина или α -хромена, среди производных которых найдено множество соединений, отличающихся высокой биологической активностью [1-3].

В литературе имеется большое количество работ, посвященных разработке методов синтеза 2Н-бензо[е]-1,2-оксафосфорин-3-енов, среди которых основное место занимают методы, основанные на взаимодействии фенилендиоксатригалогенфосфоранов с арилацетиленами [4,5].

В нашей лаборатории разработан оригинальный метод синтеза 2Н-бенз[4,3-е]-1,2-оксафосфоринина основанный на взаимодействии дихлорангидрида 2-этоксивинилфосфоновой кислоты с 3-метоксифенолом. [6,7].

На первой стадии протекает взаимодействие эквимольных количеств фенола **2** с дихлорангидридом **1** в бензоле в присутствии триэтиламина с образованием единственного продукта **3** с количественным выходом, имеющего химический сдвиг ядра атома фосфора δ_P 26.4 м.д.



Дальнейшее нагревание хлоридангидрида **3** в толуоле в присутствии трифторуксусной кислоты в течении 10 ч приводит к оксафосфору **5**, образуемому из хлорфосфора **4**, которому в спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси соответствует химический сдвиг δ_P 10.2 м.д. В спектре ЯМР ^1H соединения **5** присутствуют сигналы метокси-группы (3.79 м.д), протонов при двойной связи в виде дублета дублетов (6.12 м.д. и 7.34), протонов в *мета*-(6.76 м.д.) и *орто*-(7.37 м.д.) положениях ароматического ядра в виде дублетов. Химический сдвиг ядра атома фосфора для соединения **5** имеет значение 7.0 м.д. Строение про-

дукта **5** было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа [7].

При нагревании хлорангидрида **3** в течение 3 часов в толуоле и последующем добавлении к реакционной смеси морфолина с количественным выходом был получен амид **6**, имеющий химический сдвиг ядра атома фосфора δ_P 1.0 м.д. В спектре ЯМР ^1H соединения **6** присутствуют сигналы метиленовых групп, связанных с атомом азота (2.89 м.д.) в виде триплета, протонов метиленовых групп, связанных с атомом кислорода (3.68 м.д.) в виде триплета, метокси-группы (3.73 м.д), протонов при двойной связи в виде дублета дублетов (5.89 м.д. и 6.75 м.д.), протонов в *мета*-(6.50 м.д.) и *орто*-(7.11 м.д.) положениях ароматического ядра в виде дублетов. Состав соединений **3**, **5** и **6** подтвержден данными элементного анализа.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе «Bruker AVANCE-600» с рабочей частотой 600 МГц относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (ДМСО- d_6 , CDCl_3), спектры ЯМР ^{31}P получены на ЯМР-Фурье спектрометре «Bruker MSL-400» с рабочей частотой 100.62 МГц. относительно внешнего стандарта – 85%-ной H_3PO_4 при 20 °С. ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре Vector 22 фирмы Bruker в интервале 400-3800 cm^{-1} . Образцы исследовались в виде эмульсии в вазелиновом масле.

3-хлорангидрид О-(3-метоксифенил)-2-этоксивинилфосфоновой кислоты **3**

К раствору 1 г (0.0053 моль) дихлорангидрида 2-этоксивинилфосфоновой кислоты **1** в 25 мл бензола в токе аргона и при охлаждении водяной баней при капали смесь 0.66 г (0.0053 моль) 3-метоксифенола **2** и 0.54 г (0.0053 моль) триэтиламина в 5 мл бензола. Реакционную смесь при перемешивании довели до комнатной температуры. Выпавший солянокислый триэтиламин отфильтровали, фильтрат упарили в вакууме. В остатке маслообразный продукт. Выход 94%. Найдено (%): С, 48.01; Н, 5.16; Р, 11.49; Cl,

12.77. $C_{11}H_{14}O_4P$ Cl. Вычислено (%): С, 47.74; Н, 5.06; Р, 11.21; Cl, 12.84. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J (Гц): 1.35 (т, 3 Н, $-CH_3$), 3.78 (с, 6 Н, $-OCH_3$), 3.97 (кв, 2 Н, $-OCH_2$), 5.14 (д.д, 1 Н, $CH=$, $^3J_{HH}$ 13.32, $^3J_{PH}$ 15.86), 6.76 (д, 2 Н, *орто*- $CH_{аром}$, $^3J_{HH}$ 8.25), 6.78 (с, 2 Н, $CH_{аром}$), 6.84 (д, 2 Н, *пара*- $CH_{аром}$, $^3J_{HH}$ 7.93), 7.24 (т, 2 Н, *мета*- $CH_{аром}$, $^3J_{HH}$ 8.25), 7.43 (д.д, 1Н, $OCH=$, $^3J_{HH}$ 13.32). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$, δ , м.д.): 26.4.

2Н-2-гидроксн-7-метокси-2-оксобенз[4,3-е]-1,2-оксафосфорин 5

Раствор 1.37 г (0.005 моль) 3-хлорангидрид О-(3-метоксифенил)-2-этоксивинилфосфоновой кислоты **3** в 10 мл толуола, в присутствии 0.57 г (0.005 моль) трифторуксусной кислоты, нагревали при кипении 10ч. Реакционную смесь довели до комнатной температуры, выпавший белый кристаллический осадок отфильтровали, промыли этиловым спиртом и высушили до постоянной массы. Выход 87%. $T_{пл}$ = 158-159°C. Найдено (%): С, 50.99; Н, 4.14; Р, 14.57. $C_9H_9O_4P$. Вычислено (%): С, 50.94; Н, 4.25; Р, 14.62. Спектр ЯМР 1H (d_6 - ДМСО, δ , м.д., J (Гц): 3.79 (с, 3 Н, $-OCH_3$), 6.12 (д.д, 1 Н, $CH=$, $^3J_{HH}$ 12.53, $^3J_{PH}$ 19.75), 6.74 (с, 1 Н, $CH_{аром}$), 6.76 (д, 1 Н, *мета*- $CH_{аром}$, $^3J_{HH}$ 8.65), 7.34 (д.д, 1 Н, $CH=$, $^3J_{HH}$ 12.53, $^2J_{PH}$ 42.51), 7.37 (д, 1 Н *орто*- $CH_{аром}$, $^3J_{HH}$ 8.65). ИК-спектр, (ν/cm^{-1}): 1230 ($P=O$), 1553 ($C=C$), 1606 (аром), 2301 ($ОН$). Спектр ЯМР ^{31}P (d_6 - ДМСО, δ , м.д.): 7.

2Н-7-метокси 2-морфолино-2-оксобенз[4,3-е]-1,2-оксафосфорин 6

Раствор 1.37 г (0.005 моль) 3-хлорангидрид О-(3-метоксифенил)-2-этоксивинилфосфоновой кислоты **3** в 10 мл бензола, в присутствии 0.57 г (0.005 моль) трифторуксусной кислоты, нагревали при кипении 3ч в токе аргона. Реакционную смесь довели до комнатной температуры и добавили 0.44 г (0.005 моль) морфолина. После перемешивания реакционной массы в течение 2ч выпавший белый осадок отфильтровали, раствор бензола промыли водой и высушили над $MgSO_4$. При упаривании бензола в

вакууме выпал осадок, который отфильтровали и высушили до постоянной массы. Выход 56.5%. $T_{пл}$ = 234-235°C. Найдено (%): С, 54.99; Н, 5.57; N, 2.48; Р, 10.55. $C_{13}H_{16}O_4NP$. Вычислено (%): С, 55.52; Н, 5.69; N, 2.96; Р, 11.03. Спектр ЯМР 1H (d_6 - ДМСО, δ , м.д., J (Гц): 2.89 (т, 4 Н, $N-CH_2$, $^3J_{HH}$ 4.68), 3.68 (т, 4 Н, $O-CH_2$, $^3J_{HH}$ 4.68), 3.73 (с, 3 Н, $-OCH_3$), 5.89 (д.д, 1 Н, $CH=$, $^3J_{HH}$ 12.45, $^3J_{PH}$ 17.45), 6.43 (д, 1 Н, $CH_{аром}$, $^4J_{PH}$ 2.46), 6.51 (д, 1 Н, *мета*- $CH_{аром}$, $^3J_{HH}$ 8.40), 6.76 (д.д, 1 Н, $CH=$, $^3J_{HH}$ 12.45, $^2J_{PH}$ 36.25), 7.11 (д, 1 Н *орто*- $CH_{аром}$, $^3J_{HH}$ 8.40). Спектр ЯМР ^{31}P (d_6 - ДМСО, δ , м.д.): 1.0.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009-2013 г.г.», гос.контракт № П837 и при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-00416-а).

Литература

1. М.М. Garazd, Ya.L. Garazd, S.V. Shilin, V.P. Khilya, *Chem. Nat. Comp.*, **36**, 5, 478-484 (2000);
2. М.М. Garazd, Ya.L. Garazd, S.V. Shilin, V.P. Khilya, *Chem. Nat. Comp.*, **37**, 5, 409 (2001);
3. C. Hansch, D. Hoekman, A. Leo, D. Weininger, C.D. Selassie, *Chem. Rev.*, **102**, 3, 783 (2002);
4. В.Ф. Миронов, А.А. Штырлина, А.Т. Губайдуллин, А.В. Богданов, И.А. Литвинов, Н.М. Азанчеев, Ш.К. Латыпов, Р.З. Мусин, Ю.Я. Ефремов, *Изв. АН Сер. Хим.*, **1**, 186-202, (2004);
5. В.Ф. Миронов, Н.М. Азанчеев, Р.З. Мусин, А.И. Коновалов, *ЖОХ*, **75**, 4, 579-586, (2005);
6. Ю.М. Садыкова, Н.В. Далматова, А.Р. Бурилов, С.В. Бухаров *Вестник Казан. технол. ун-та*, **14**, 18, 325-327, (2011).
7. Н.В. Далматова, Ю.М. Садыкова, М.Ф. Нагимова, Ю.К. Воронина, А.Р. Бурилов, С.В. Бухаров *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 8, 18-19, (2012).

© Н. В. Далматова - асп. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ, nvdalmatova@mail.ru; М.Ф. Нагимова - студ. КНИТУ; Ю. М. Садыкова - к.х.н., н.с. лаб. элементоорганического синтеза ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, sadykova@iopc.ru; А. Р. Бурилов - д.х.н., проф., зав. лаб. элементоорганического синтеза ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, burilov@iopc.ru; С. В. Бухаров - д.х.н., проф. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ.