

Р. А. Хайруллин, М. Б. Газизов, Н. Г. Аксёнов,
К. С. Газизова, А. Ю. Бандикова, Ю. С. Кириллина

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ С N-ТРЕТ-БУТИЛ-2,2-ДИХЛОРПРОПАНИМИНОМ

Ключевые слова: диалкилфосфористые кислоты, N-трет-бутил-2,2-дихлорпропанамин, продукт присоединения, пикриновая и трифторуксусная кислоты, пикраты, фосфорилированные енамины, бетаин, спектры ЯМР ^1H и ^3P .

Взаимодействие диалкилфосфористых кислот с N-трет-бутил-2,2-дихлорпропанаминим приводит к продуктам присоединения по иминной группе. Они образуют соответствующие пикраты. Продукты присоединения с хлорметиленовой группой реагирует с метанольным раствором метилата натрия, образуя фосфорилированные азиридины, а с дихлорметиленовой группой – фосфорилированные енамины. Трифтороацетат продукта присоединения трансформируется в бетаин.

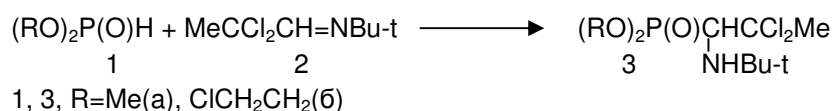
Key words: dialkylphosphorous acids, 2,2-dichloropropaneimine, addition product, picric and trifluoroacetic acids, picrates, phosphorylated enamines, betaine, ^1H и ^3P NMR spectra.

Interaction of dialkylphosphorous acids with N-tert-butyl-2,2-dichloropropaneimine leads to the formation of addition products on imine group. They form corresponding picrates. The addition products with chloromethylene group react with methanolic solution of sodium methylate forming the phosphorylated aziridines, but with dichloromethylene group – phosphorylated enamine. Addition product trifluoroacetate transforms into betaine.

Недавно нами сообщалось о синтезе новых типов органических соединений, содержащих 1-хлоралкоксильную группу у P(III) и P(IV) [1-7]. Ранее нами изучались также реакции диалкилфосфористых кислот с N-алкил-2-хлорзамещенными алдимидами [8-12]. В первичном продукте присоединения атом хлора оказался подвижным и при длительном стоянии реакционной массы при комнатной температуре он трансформировался в продукты различного строения. Через интремедиатную соль азиридиния происходила изомеризация 2-хлоралкильного радикала у P(IV) в 1-хлоралкильный. Были выделены соли фосфорсодержащих азиридина и фосфорилированного хлоралкил-аммония. Последний с метоксильной группой у P(IV) превращается в соответствующий хлор-

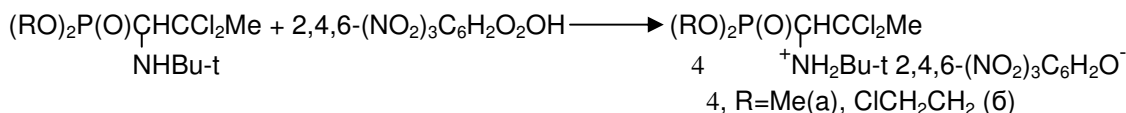
содержащий бетаин. При проведении реакции в метаноле образовывался бетаин с метоксильной группой вместо атома хлора. При действии на метанольный раствор первичного продукта триэтиламинном при 0°C образовывался фосфорилированный азиридин, а при 25°C – 1-амино-2-метоксифосфонат.

Реакции диалкилфосфористых кислот (1) с N-трет-бутил-2,2-дихлорпропанаминим (2) ранее не были исследованы. Мы нашли, что соединения (1) и (2) взаимодействуют с выделением тепла. Поэтому реакцию проводили со внешним охлаждением, поддерживая температуру реакционной смеси 20°C . Через 24 часа реакционную массу обрабатывали абсолютным эфиром и из эфирного маточного раствора выделяли продукт присоединения (3)

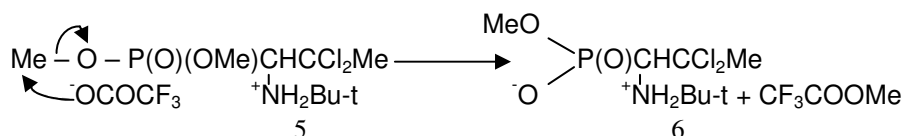


Соединения (3), содержащие дихлорметильную группу, в отличие от ранее синтезированных нами продуктов присоединения с хлорметильным фрагментом, оказались устойчивыми. Через 15 дней стояния реакционной смеси при комнатной температуре по данным спектров ЯМР ^1H и ^3P даже

следов превращения в другие продукты не обнаруживали. Состав и строение соединений (3) подтверждались элементным анализом и спектрами ^1H и ^3P , а также их превращением в соответствующие пикраты (4)

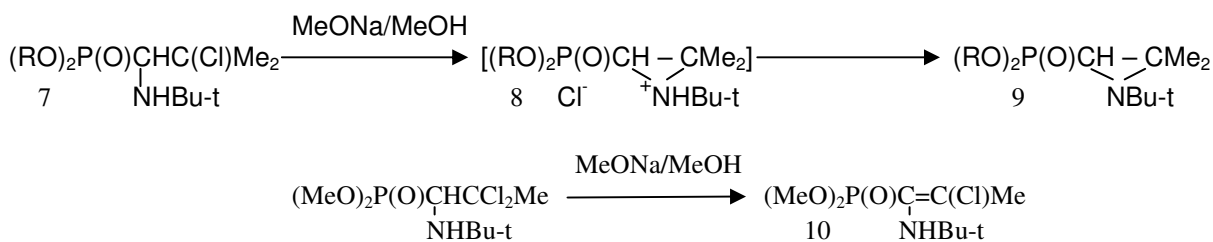


При использовании более сильной трифторуксусной кислоты соль (5) деметилируется, превращаясь в бетаин (6)



Мы также нашли, что продукты присоединения диалкилфосфитов (1) к моно-(7) и дихлоральдимидам (3) сильно различаются по отношению к основаниям, в частности, к спиртовому раствору метилата натрия. В первом случае атом хлора является подвижным и через интермедиатную соль азиридиния

(8) трансформируется в фосфорилированный азиридин (9). Соединение (3а) с малоподвижными атомами хлора не может образовывать промежуточную азиридиниевую соль и его дегидрохлорирование приводит к соответствующему енамину (10) в виде двух геометрических изомеров.



Экспериментальная часть

Синтез О,О-диалкил[1-(трет-бутиламино)-2,2-дихлорпропил]фосфонатов

О,О-диметил[1-(трет-бутиламино)-2,2-дихлорпропил]фосфонат (3а).

В сухом токе аргона смешивали 10.02 г (0.055 моль) N-трет-бутил-2,2-дихлорпропанимина и 6.05 г (0.055 моль) диметилфосфористой кислоты, поддерживая температуру реакционной массы не выше 20°C. Смесь оставляли на 24 ч при комнатной температуре. После обработки реакционной массы эфиром получали 13.6 г (85%) О,О-диметил[1-(трет-бутиламино)-2,2-дихлорпропил]фосфоната, т.пл. 60°C (эфир).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.29с (9Н, CMe_3), 2.30уш.с (1Н, NH), 2.38с (3Н, CMe), 3.67д (1Н, $\text{PCH}^2\text{J}_{\text{PH}}$ 20 Гц), 3.91д и 3.93д (6Н, MeOP , $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 11 Гц). Спектр ^{31}P (CCl_4 , δ , м.д.): 26.93

Найдено, %: С 36.89; Н 7.02; N 4.67; Р 10.53. $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NCl}_2\text{O}_3\text{P}$.

Вычислено, %: С 37.00; Н 6.90; N 4.79; Р 10.60

О,О-ди(2-хлорэтил)[1-(трет-бутиламино)-2,2-дихлорпропил]фосфонат (3б)

В сухом токе аргона смешивали 5.20 г (0.025 моль) ди(2-хлорэтил)фосфита и 5.10 г (0.028 моль) имида (2), поддерживая температуру реакционной массы 20-22°C. Смесь оставляли при комнатной температуре на 48 часов. Реакционную массу обрабатывали эфиром, незначительную муть удаляли фильтрованием. После удаления эфира в глубоком вакууме из маточного раствора получали 8.7 г (90%) О,О-ди(2-хлорэтил)[1-(трет-бутиламино)-2,2-дихлорпропил]фосфоната (3б), который идентифицировали в неочищенном виде из-за его термической нестабильности.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.20с (9Н CMe_3), 2.1уш.с (1Н, NH), 2.24с (3Н, CMe), 3.6д (1Н, $\text{PCH}^2\text{J}_{\text{PH}}$ 18 Гц), 3.37м (4Н, CH_2OP), 3.74м (4Н, CH_2Cl).

Спектр ^{31}P (CCl_4 , δ , м.д.): 25.3

Найдено, %: С 33.65; Н 5.46; N 3.43; Р 8.03. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NCl}_4\text{O}_3\text{P}$.

Вычислено, %: С 33.96; Н 5.70; N 3.61; Р 7.91

Взаимодействие О,О-диметил[1-(трет-бутиламино)-2,2-дихлорпропил]фосфоната (3а) с трифторуксусной кислотой.

К 2.9 г (0.01 моль) фосфоната (3а) в 20 мл абс.эфира небольшими порциями добавляли 1.14 г (0.01 моль) трифторуксусной кислоты в 10 мл этилового эфира. Наблюдалось незначительное разогревание реакционной массы. Смесь оставляли на ночь. После удаления эфира в вакууме получали 3.71 г (92%) трифторацетата О,О-диметил[1-(трет-бутиламино)-2,2-дихлорпропил]фосфоната (5) в виде густой сиропобразной жидкости.

Спектр ЯМР ^1H (d-ацетонитрил, δ , м.д.): 1.43с (9Н, CMe_3), 2.47с (3Н, CMe), 3.98д и 3.96д (6Н, MeOP , $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 11.3 Гц), 4.03д (1Н, PCH , $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 18.7 Гц), 8.09уш.с (2Н, N^+H_2).

Спектр ^{31}P (CHCl_3 , δ , м.д.): 27.58.

При длительном выдерживании полученной соли (5) в эфире образуется кристаллическое вещество представляющее собой О-метил-[1-(трет-бутиламино)-2,2-дихлорпропил]фосфонат (6), $T_{\text{пл}}$ 107-108°C.

Спектр ЯМР ^1H (d-ацетон, δ , м.д.): 1.64с (9Н, CMe_3), 2.65с (3Н, CMe), 3.72д (3Н, POMe , $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 11.2 Гц), 4.30д (1Н, PCH , $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 14 Гц), 8.61уш.с (2Н, N^+H_2).

Спектр ^{31}P (ацетон, δ , м.д.): 6.19

Найдено, %: С 36.29; Н 6.69; N 5.65; Р 11.63. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NCl}_2\text{O}_3\text{P}$.

Вычислено, %: С 36.38; Н 6.87; N 5.30; Р 11.73

Взаимодействие О,О-диметил[1-(трет-бутиламино)-2,2-дихлорпропил]фосфоната (3а) с пикриновой кислотой

К раствору 1.46 г (5ммоль) соединения (3а) в 15 мл этилацетата небольшими порциями добавляли раствор 1.14 г (5ммоль) пикриновой кислоты в 10 мл этилацетата. Наблюдалось незначительное разогревание реакционной массы. Смесь оставляли при комнатной температуре на 72 часа. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, перекристаллизовывали из бензола и сушили в вакууме. Получали 21 г (81%) пикрата О,О-диметил[1-(трет-бутиламино)-2,2-дихлорпропил]фосфоната (4а), т.пл. 102-103°C

Спектр ЯМР ^1H (d-ацетон, δ , м.д.): 1.40с (9Н, CMe_3), 2.43с (3Н, CMe), 3.92д и 3.94д (6Н, MeOP ,

$^3J_{PH}$ 10 Гц), 4.12 д (1H, РСН, $^2J_{PH}$ 19 Гц), 6.04 уш.с (2H, N^+H_2), 9.06 с (2H, C_6H_2).

Спектр ЯМР ^{31}P ($CHCl_3$, δ , м.д.): 23.50

Найдено, %: С 34.42; Н 4.57; N 10.61; Р 6.01.
 $C_{15}H_{23}N_4Cl_2O_{10}P$.

Вычислено, %: С 34.56; Н 4.45; N 10.75; Р 5.94

Взаимодействие О,О-ди(2-хлорэтил)[1-трет-бутиламино-2,2-дихлорпропил]фосфоната (3б) с пикриновой кислотой

Аналогично предыдущему, из 0,78 г 92 ммоль фосфоната (3б) и 0.46 г пикриновой кислоты получили 1.03 г (83%) пиктрата О,О-ди(2-хлорэтил)[1-(трет-бутиламино)-2,2-дихлорпропил]фосфоната (4б), т.пл. 140-141 $^{\circ}C$ (этанол).

Спектр ЯМР 1H (d-ацетонитрил, δ , м.д.): 1.45 с (9H, $СMe_3$), 2.41 с (3H, $СMe$), 3.90 д (1H, РСН $^2J_{PH}$ 19 Гц), 3.80 м (4H, CH_2Cl), 4.24 м (4H, CH_2OP), 7.2 уш.с (2H, N^+H_2), 9.02 с (2H, C_6H_2).

Спектр ЯМР ^{31}P (ацетон, δ , м.д.): 21.9

Найдено, %: С 33.17; Н 4.16; N 8.91; Р 4.92.
 $C_{17}H_{25}N_4Cl_4O_{10}P$. Вычислено, %: С 33.03; Н 4.08; N 9.06; Р 5.01

Синтез О,О-диметил(1-трет-бутил-3,3-диметилазиридин-2-ил)фосфоната (9).

В токе сухого аргона, к 6.08 г (0.022 моль) соединения (7) в 35 мл охлажденного льдом метанола добавляли 18.3 мл 1.2М раствора метилата натрия в метиловом спирте, поддерживая температуру реакционной смеси +3 $^{\circ}C$. Смесь перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре и оставляли на ночь. Отфильтровывали NaCl, маточный раствор упаривали и остаток перегоняли в вакууме. Получали 3.88 г (75%) О,О-диметил(1-трет-бутил-3,3-диметилазиридин-2-ил)фосфоната (9), т.кип. 74 $^{\circ}C$ (0.1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4532.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 0.97 с (9H, $СMe_3$), 1.15 с (3H, $MeCMe$) и 1.22 д (3H, $MeCMe$, $^4J_{PH}$ 2.3 Гц), 1.52 д (1H, РСН, $^2J_{PH}$ 22 Гц), 3.5 д (6H, $POMe$, $^3J_{PH}$ 11 Гц).

Спектр ЯМР ^{31}P ($CHCl_3$, δ , м.д.): 26.40

Синтез О,О-диметил[1-(трет-бутиламино)-2-хлорпропен-1-ил]фосфоната (10)

В токе сухого аргона к 17.5 мл 1.2М раствору метилата натрия в метиловом спирте, поддерживая температуру реакционной смеси +5 $^{\circ}C$ добавляли 6.2 г (0.021 моль) соединения (3а). Смесь 6 часов перемешивали при комнатной температуре, отфильтровывали NaCl, маточный раствор упаривали и остаток перегоняли в вакууме. Получали 3.5 г (65%) О,О-диметил[1-(трет-бутиламино)-2-хлорпропен-1-ил]фосфоната (10), т.кип. 67-68 $^{\circ}C$ (0.08 мм рт. ст.) в виде смеси двух геометрических изомеров.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1.10 с и 1.17 с (9H, $СMe_3$), 2.29 д и 2.40 д (3H, $СMe$, $^4J_{PH}$ 2.9 Гц), 2.61 уш.с (1H, NH), 3.71 д и 3.68 д (6H, $POMe$, $^3J_{PH}$ 11 Гц).

Спектр ЯМР ^{31}P ($CHCl_3$, δ , м.д.): 18.74 и 19.55

Найдено, %: С 42.48; Н 7.39; N 5.60; Р 12.16
 $C_9H_{19}NClO_3P$

Вычислено, %: С 42.28; Н 7.49; N 5.48; Р 12.11

Спектры ЯМР 1H (300 МГц) и ^{31}P (121.5 МГц) снимали на спектрометре 7.0 TIBM / BrukerAF 300, 1H (100 МГц на TESLABS – 567A, ^{31}P (162 МГц) – на Bruker MSL-400. Химические сдвиги ядер водорода указаны относительно ТМС, фосфора – относительно 80%-ной H_3PO_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №13-03-97098_р поволжье_а/2013 и Минобрнауки РФ (задание №2014/56 в рамках базовой части госзадания).

Литература

1. Хайруллин Р.А. Реакции алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). I. Новый подход к исследованию взаимодействия алифатических альдегидов с электрофильными хлоридами Р(III) / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Р.Ф. Каримова, Р.Р. Каримов, Н.Н. Газизова // Вестник КТУ. – 2013. - №1. – С. 7-11
2. Хайруллин Р.А. Реакции алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). II. Синтез первичных интермедиатов в присутствии органических азотистых оснований / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Р.Ф. Каримова, Т.Н. Качалова, Р.Р. Каримов // Вестник КТУ. – 2013. - №1. – С. 17-22
3. Хайруллин Р.А. Реакция алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). III. Синтез первичных интермедиатов в присутствии алкилвиниловых эфиров / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Р.Ф. Каримова, Т.Н. Качалова // Вестник КТУ. – 2013. - №1. – С. 26-30
4. Хайруллин Р.А. Реакция алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). IV. Взаимодействие первичных интермедиатов, не содержащих активного атома хлора у Р(III), с апротонными реагентами / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Р.Ф. Каримова, Н.Н. Газизова // Вестник КТУ. – 2013. - №4. – С. 38-42
5. Каримова Р.Ф. Реакция алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). V. Взаимодействие первичных интермедиатов, содержащих активный атом хлора у Р(III), с апротонными реагентами / Р.Ф. Каримова, М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, К.С. Газизова, А.Ю. Бандикова // Вестник КТУ. – 2013. - №4. – С. 45-49
6. Хайруллин Р.А. Реакции алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). VI. Взаимодействие первичных интермедиатов с окислителями / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Р.Ф. Каримова, К.С. Газизова, Н.Г. Аксенов // Вестник КТУ. – 2013. - №6. – С. 9-13
7. Каримова Р.Ф. Реакции алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). VII. Реакции первичных интермедиатов с хлорирующими реагентами / Р.Ф. Каримова, М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, Р.Н. Бурангулова, В.Г. Никитин // Вестник КТУ. – 2013. - №6. – С. 13-16
8. Gazizov Mukattis B. New products of the reaction of aldimines with dialkylphosphites / Mukattis B. Gazizov, Rafail A. Khairullin, Anastasya I. Alehina, Igor A. Litvinov, Dmitrii B. Krivolapov, Shamil K. Latipov, Alsu A. Balandina, Rashid Z. Musin, Oleg G. Sinyashin // Mendeleev Commun. 2008. - V18. - P. 262-264
9. Газизов М.Б. Взаимодействие диалкилфосфористых кислот с N-алкил-2-хлоральдегидиминами / М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, А.А. Минниханова, А.И. Алехина, А.А. Башкирцев, О.Г. Сняшин // Доклады РАН.-2012.- Т.433, №3.-С.1-5
10. Gazizov Mukattis B. Phosphorylated aziridium salts: synthesis and ring opening with nucleophiles / Mukattis B.

Gazizov, Pafail A. Khairullin, Alina A. Minnikhanova, Anastasya I. Alekhina, Rashid Z. Musin, Oleg G. Sinyashin // *Mendeleev Commun.* 2011.-V21.-P.1-3

11. Газизов М.Б. Реакции диалкилфосфористых кислот с N-алкил-2-хлоральдимидами / М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, А.А. Минниханова, А.И. Алехина, А.А. Башкирцев // *Вестник КТУ.*-2010, №5. С.55-59

12. Gazizov Mukattis B. Reaction of Dialkylphosphites with N-alkyl-2-chloroaldehydes / M.B. Gazizov, R.A. Khairullin, A. A. Minnikhanova, A.I. Alekhina, A.A. Bashkirtsev, O.G. Sinyashin // *Russian Journal of General Chemistry.* – 2012.- V. 80, №12.-P. 2425-2429

© **Р. А. Хайруллин** – канд. хим. наук, доц. каф. органической химии КНИТУ, khairullin_rafail@mail.ru; **М. Б. Газизов** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, mukattisg@mail.ru; **Н. Г. Аксенов** – асп. той же кафедры, n.aksenov88@yandex.ru; **К. С. Газизова** – м.н.с. той же кафедры, klarag@ramler.ru; **А. Ю. Бандикова** – студ. той же кафедры; **Ю. С. Кириллина** - студ. той же кафедры.