

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 альдимидами [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 интримедиатную 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 хлорсодержащий бетаин. При проведении реакции в метаноле образовывался бетаин с метоксильной группой вместо атома хлора. При действии на метанольный раствор первичного продукта триэтиламином при 00С образовывался фосфорилированный азиридин, а при 250С - 1-амино-2-метоксифосфонат. Реакции диалкилфосфористых кислот (1) с N-трет-бутил-2,2-дихлорпропанамидом (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 200С. Через 24 часа реакционную массу обрабатывали абсолютным эфиром и из эфирного маточного раствора выделяли продукт присоединения (3) $(RO)_2P(O)H + MeCCl_2CH=NBu-t$ $(RO)_2P(O)CHCCl_2Me$ 1 2 3 $NHBU-t$ 1, 3, R=Me(a), $ClCH_2CH_2$ (б) 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) $(RO)_2P(O)CHCCl_2Me + 2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2O_2OH$ $(RO)_2P(O)CHCCl_2Me NHBU-t$ 4 $+NH_2BU-t$ 2,4,6- $(NO_2)_3C_6H_2O_2$ 4, R=Me(a), $ClCH_2CH_2$ (б) При использовании более сильной трифторуксусной кислоты соль (5) деметилируется, превращаясь в бетаин (6) $MeO Me - O - P(O)(OMe)CHCCl_2Me$ $P(O)CHCCl_2Me - OCOCF_3 + NH_2BU-t - O + NH_2BU-t + CF_3COOMe$ 5 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. $MeONa/MeOH$ $(RO)_2P(O)CH(Cl)Me_2$ $[(RO)_2P(O)CH - CMe_2]$ $(RO)_2P(O)CH - CMe_2$ 7 $NHBU-t$ 8 $Cl^- + NHBU-t$ 9 $NBU-t$ $MeONa/MeOH$

$(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CHCCl}_2\text{Me}$ $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{Cl})\text{Me}$ NHBu-t 10 NHBu-t 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-дихлорпропанамин и 6.05 г (0.055 моль) диметилфосфористой кислоты, поддерживая температуру реакционной массы не выше 200С. 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. 600С (эфир). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.29с (9H CMe_3), 2.30уш.с (1H, NH), 2.38с (3H, CMe), 3.67д (1H, PCH_2PH 20 Гц), 3.91д и 3.93д (6H, MeOP , 3PH 11 Гц). Спектр ^{31}P (CCl_4 , δ , м.д.): 26.93 Найдено, %: С 36.89; Н 7.02; N 4.67; P 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; P 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 20-220С. 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 (9H CMe_3), 2.1уш.с (1H, NH), 2.24с (3H, CMe), 3.6д (1H, PCH_2PH 18 Гц), 3.37м (4H, CH_2OP), 3.74м (4H, CH_2Cl). Спектр ^{31}P (CCl_4 , δ , м.д.): 25.3 Найдено, %: С 33.65; Н 5.46; N 3.43; P 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; P 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 сиропообразной жидкости. Спектр ЯМР ^1H (d-ацетонитрил, δ , м.д.): 1.43с (9H, CMe_3), 2.47с (3H, CMe), 3.98д и 3.96д (6H, MeOP , 3PH 11.3Гц), 4.03д (1H, PCH_2PH 18.7Гц), 8.09уш с (2H, $\text{N}+\text{H}_2$). 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), Тпл 107-1080С. Спектр ЯМР ^1H (d-ацетон, δ , м.д.): 1.64с (9H, CMe_3), 2.65с (3H, CMe), 3.72д (3H, POMe , 3PH 11.2Гц), 4.30д (1H, PCH_2PH 14Гц), 8.61уш с (2H, $\text{N}+\text{H}_2$). Спектр ^{31}P (ацетон, δ , м.д.): 6.19 Найдено, %: С 36.29; Н 6.69; N 5.65; P 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; P 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. 102-1030С Спектр ЯМР 1Н (d-ацетон, δ, м.д.): 1.40с (9Н, СMe3), 2.43с (3Н, СMe), 3.92д и 3.94д (6Н, MeOP, 3JPH 10Гц), 4.12д (1Н, РСН, 2JPH 19Гц), 6.04уш.с (2Н, N+H2), 9.06с (2Н, С6Н2). Спектр ЯМР 31Р (СНCl3, δ, м.д.): 23.50 Найдено, %: С 34.42; Н 4.57; N 10.61; Р 6.01. С15Н23N4Cl2O10Р. 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 (92ммоль) 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. 140-1410С (этанол). Спектр ЯМР 1Н (d-ацетонитрил, δ, м.д.): 1.45с (9Н, СMe3), 2.41с (3Н, СMe), 3.90д(1Н, РСН 2JPH 19Гц), 3.80м (4Н, СН2Cl), 4.24м (4Н, СН2OP), 7.2 уш.с (2Н, N+H2), 9.02с (2Н, С6Н2). Спектр ЯМР 31Р (ацетон, δ, м.д.): 21.9 Найдено, %: С 33.17; Н 4.16; N 8.91; Р 4.92. С17Н25N4Cl4O10Р. 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 +30С. Смесь перемешивали в течение 6ч 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. 740С (0.1 мм рт. ст.), nD20 1.4532. Спектр ЯМР 1Н (CDCl3, δ, м.д.): 0.97с (9Н, СMe3), 1.15с (3Н, MeСMe) и 1.22д (3Н, MeСMe, 4JPH 2.3Гц), 1.52д (1Н, РСН, 2JPH 22Гц), 3.5д (6Н, РОMe, 3JPH 11Гц). Спектр ЯМР 31Р (СНCl3, 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 +50С 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. 67-680С (0.08 мм рт. ст.) в виде смеси двух геометрических изомеров. Спектр ЯМР 1Н (CDCl3, δ, м.д.): 1.10с и 1.17с (9Н, СMe3), 2.29д и 2.40д (3Н, СMe, 4JPH 2.9Гц), 2.61уш с (1Н, NH), 3.71д и 3.68д (6Н, РОMe, 3JPH 11Гц). Спектр ЯМР 31Р (СНCl3, δ, м.д.): 18.74 и 19.55 Найдено, %: С 42.48; Н 7.39; N 5.60; Р 12.16 С9Н19NClO3Р Вычислено, %: С 42.28; Н 7.49; N 5.48; Р 12.11 Спектры ЯМР 1Н (300 МГц) и 31Р (121.5 МГц) снимали на

спектрометре 7.0 ТИВМ / 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 .