

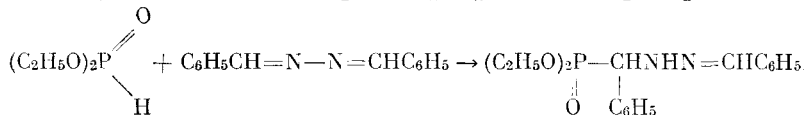
Э. Е. НИФАНТЬЕВ, Н. В. ЗЫК, М. П. КОРОТЕЕВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕПОЛНЫХ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ, ФОСФОНИСТОЙ, ФОСФОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТ С АЗИНАМИ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 29 IV 1974)

Фундаментальным методом фосфорорганического синтеза является присоединение гидрофосфорильных соединений к веществам, содержащим кратные азот-углеродные связи (1^{--5}). Нами найдена новая возможность развития рассматриваемой области — присоединение неполных эфиров кислот трехвалентного фосфора к азинам.

Исследование начато с взаимодействия азинов с двузамещенными эфирами фосфористой кислоты. В большинстве случаев (независимо от соотношения исходных) в реакции затрагивалась только одна полярная группа азина и образовывались α -гидразонофосфонаты, например:



Индивидуальность полученного соединения показана методом тонкослойной хроматографии и я.м.р. ^{31}P . В и.-к. спектре обнаружено поглощение в области 3200 см^{-1} , соответствующее N—H-связи. У.-ф. спектр содержит полосу при 295 нм , характерную для системы $-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$. В спектре п.м.р. (см. рис. 1) имеются сигналы, соответствующие всем протонам молекулы при должном расщеплении и соотношении интенсивностей.

Аналогично реагируют с фосфитами азин циклогексанона и некоторые смешанные азины. Во всех этих случаях хорошие результаты получены при выдерживании эквимолекулярных количеств реагентов в эфире. Константы и данные элементарного анализа синтезированных соединений приведены в табл. 1. Своеобразно ведет себя азин ацетона. С диметилфос-

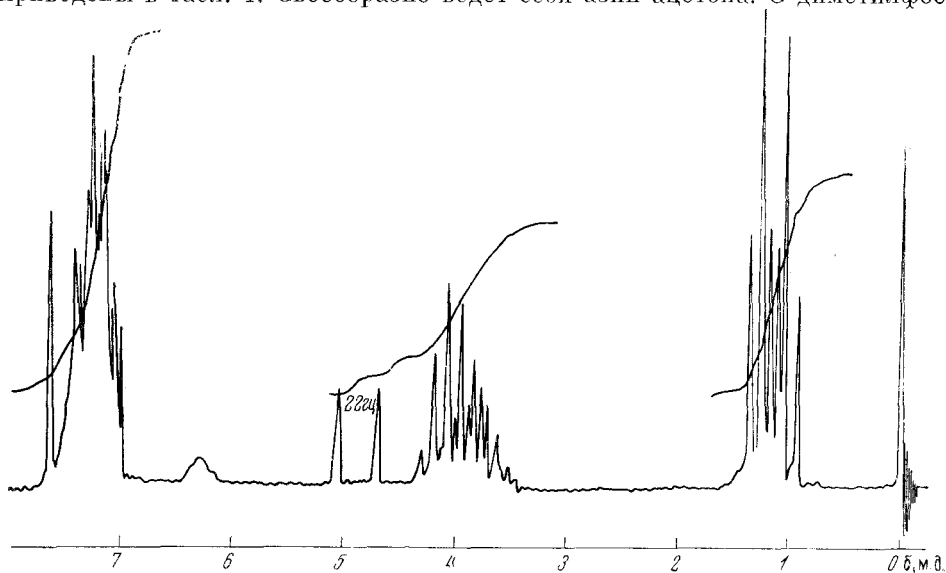


Рис. 1. Спектр п.м.р. O,O-диэтилбензальгидразонофенилметилфосфоната

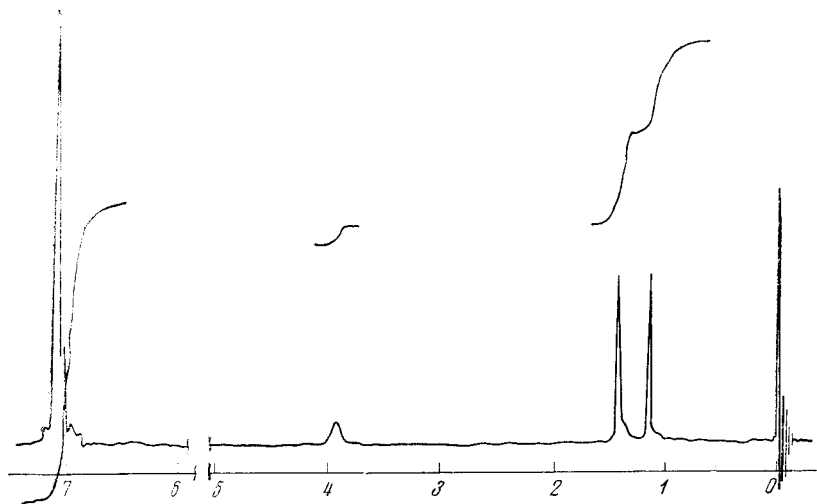
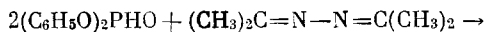


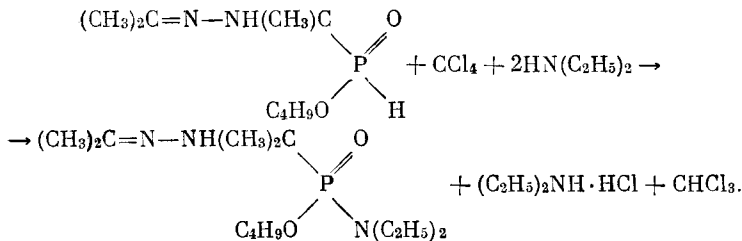
Рис. 2. Спектр п.м.р. тетрафенилового эфира гидразоизопропилфосфоновой кислоты

Фитом он дает аддукт 1 : 1, а с более кислыми фосфитами — аддукты 1 : 2,



Строение полученного соединения подтверждено спектральными методами, в частности п.м.р. (см. рис. 2). Константы и данные элементарного анализа бисфосфонатоизопропилгидразонов приведены в табл. 2.

Мы исследовали также взаимодействие азипов с кислыми фосфонитами. В этом случае все изученные азипы присоединяют только одну молекулу гидрофосфорильного соединения (см. табл. 1). Особый интерес представляют аддукты, полученные на основе гипофосфитов. В настоящее время мы исследовали некоторые свойства таких веществ, например, поведение их в реакции Тодда — Аттертона:



Описанные выше фосфонаты, содержащие в своем составе гидразоно-вые или гидразиновые фрагменты, являются первыми представителями нового класса фосфорорганических соединений. В настоящей работе мы рассмотрели некоторые возможности синтетического использования аддуктов. Показано, что гидразонофосфонаты легко ацилируются по азоту.

Заслуживает внимания и окисление бисфосфонатогидразинов до соответствующих азопроизводных. Последние при нагревании теряют азот и превращаются в труднодоступные β-дифосфонаты:

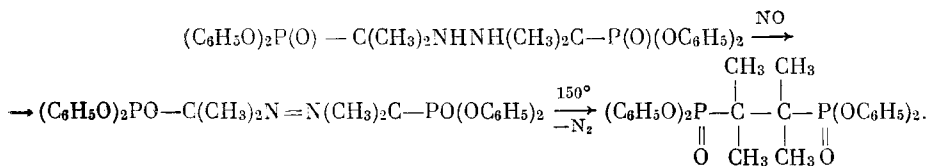
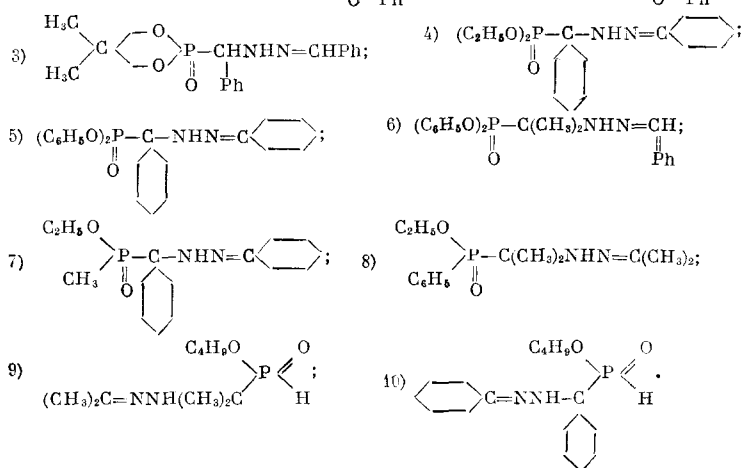


Таблица 1

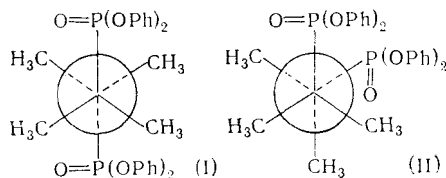
№ соедине- ния	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Система	Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
					С	Н	Н	Р		С	Н	Н	Р
1	79	113	0,6	А	62,55	6,40	7,70	9,12	C ₁₈ H ₂₃ N ₂ O ₃ P	62,50	6,65	8,10	8,97
		115	0,8	Б									
2	88	136	0,7	А	70,76	5,58	5,96	7,46	C ₂₆ H ₂₃ N ₂ O ₃ P	70,70	5,22	6,35	7,03
		138	0,9	Б									
3	80	130	0,6	А	63,36	6,73	7,80	8,95	C ₁₉ H ₂₃ N ₂ O ₃ P	63,69	6,43	7,82	8,65
		131	0,8	Б									
4	77	87	0,7	А	58,22	9,45	8,15	9,48	C ₁₆ H ₃₁ N ₂ O ₃ P	58,30	9,40	8,48	9,40
		89	0,9	Б									
5	83	99	0,6	А	67,74	7,46	6,34	7,49	C ₂₄ H ₃₁ N ₂ O ₃ P	67,70	7,28	6,58	7,28
		100	0,8	Б									
6	81	108	0,7	А	67,10	5,59	7,36	7,76	C ₂₂ H ₂₃ N ₂ O ₃ P	67,00	5,84	7,10	7,86
		109	0,9	Б									
7	60	74—76	0,4	А	60,08	9,57	9,46	10,45	C ₁₅ H ₂₆ N ₂ O ₃ P	60,00	9,67	9,35	10,30
			0,8	Б									
8	74	79—80	0,6	А	59,46	8,07	10,21	10,44	C ₁₄ H ₂₃ N ₂ O ₃ P	59,57	8,15	9,95	10,99
			0,8	Б									
9	34	34—35	0,6	А	50,95	9,81	11,76	13,69	C ₁₀ H ₂₃ N ₂ O ₃ P	51,26	9,82	12,00	13,24
			0,9	Б									
10	41	87—88	0,6	А	61,05	9,99	8,52	9,73	C ₁₃ H ₃₁ N ₂ O ₃ P	61,22	9,87	8,92	9,87
			0,9	Б									

Примечания. I. 1) (C₂H₅O)₂P—CHNHN=CHPh; 2) (C₆H₅O)₂P—CHNHN=CHPh;



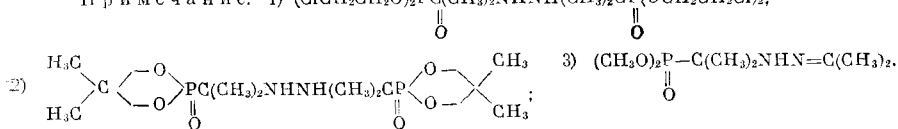
II. А—бензол—ацетон (2:1); Б—гексан—диоксан—ацетонитрил (2:2:1).

Строение дифосфонатов доказано методом я.м.р. При этом установлено, что водородам четырех химических эквивалентных метильных групп алкилового радикала соответствуют в спектре два дублета. Учитывая данные (6), можно объяснить это явление существованием в системе тетраметилдифосфозтана устойчивых ротамеров (I и II), за счет затрудненности вращения по углерод-углеродной связи



№ соедине- ния	Выход, %		Т. пл., °C	R _f	Система	Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
						С	Н	N	P		С	Н	N	P
1	65	69—71		0,3 0,5	А Б	31,73	5,59	5,55	11,82	C ₁₄ H ₃₀ N ₂ O ₆ P ₂ Cl ₄	32,00	5,70	5,33	11,80
2	70	163 164		0,5	Б	46,86	8,11	7,14	14,78	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ O ₆ P ₂	47,00	8,30	6,80	15,08
3	72	94—96		0,3 0,6	А Б	43,18	8,64	12,22	13,50	C ₁₈ H ₁₉ N ₂ O ₃ P	43,30	8,57	12,60	15,95

Примечание. 1) $(ClCH_2CH_2O)_2PC(CH_3)_2NHNH(CH_3)_2CP(OCH_2CH_2Cl)_2$;



Тетрафениловый эфир гидразодизопропилфосфоновой кислоты. В 2-горлую колбу, снабженную обратным холодильником и барбетером для пропускания инертного газа, помещают 14,1-дифенилфосфита и 3,4 г днзопропилиденазина. Реакционная смесь самопроизвольно разогревается до 50°. После стояния в течение суток количественно получают искомый продукт, который представляет собой белое кристаллическое вещество с т. пл. 86—87° (из эфира).

Тетрафениловый эфир азодизопропилфосфоновой кислоты. В 2-горлой колбе с обратным холодильником растворяют 5,8 г бисфосфонатогидазина (полученного по описанной выше методике) в 10 мл бензола и пропускают окислы азота в течение 1 часа. Затем бензол упаривают, остаток перекристаллизовывают из ацетона или спирта. Получают 5,0 г (86%) продукта. Т. пл. 157—158°.

Найдено %: С 62,36; Н 5,82; N 4,70; P 10,65
C₃₀H₃₂O₆N₂P₂. Вычислено %: С 62,30; Н 5,53; N 4,85; P 10,70

Тетраметил-(бис-дифенилфосфоно)-этан. В прибор для молекулярной перегонки помещают 3,0 г полученного соединения и выдерживают в течение 0,5 часа при температуре 150—160°. Наблюдается бурное выделение азота. Остаток — малоподвижное масло перегоняют в глубоком вакууме. Температура бани 130—140°/10⁻⁴ мм рт. ст. Полученный дифосфонат сразу кристаллизуется. Т. пл. 35—36°.

Найдено %: С 65,30; Н 5,64; P 11,24
C₃H₃₂O₆P₂. Вычислено %: С 65,50; Н 5,82; P 11,20

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Э. А. Ишмаева, Реакция присоединения фосфорсодержащих соединений с подвижным атомом водорода, М., 1968. ² L. V. Korbins, J. P. Vicik, M. H. Sheller, J. Pharm. Sci., v. 61, 114 (1972). ³ Б. С. Драч, А. Д. Синица, А. В. Курсанов, ЖОХ, т. 39, 2192 (1969). ⁴ А. Н. Пудовик, Т. М. Судакова, ЖОХ, т. 42, 1664 (1972). ⁵ В. С. Абрамов, Р. Ш. Ченборисов, А. П. Курисова, ЖОХ, т. 38, 2330 (1968). ⁶ D. Howells, S. Warren, Tetrahedron Letters, v. 9, 675 (1973).