

*Г.Т. БАРАМЫСОВА, Н.А. АХАТАЕВ,
Б.Ж. ДЖИЕМБАЕВ, А.М. НУРГОЖАЕВА*

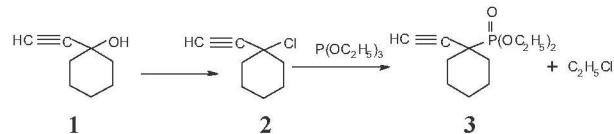
СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ 1-ЭТИНИЛ -1-АМИНОЦИКЛОГЕКСАНА

Изучено присоединение триэтилfosфита к 1-этинилциклогексилхлориду в условиях реакции Арбузова. На основе 1-этинил-1-диэтилоксифорилциклогексана получено его диацетиленовое производное. Строение и структура синтезированных соединений доказана на основании данных физико-химических и спектральных методов анализа.

Одной из важных и интересных реакций в химии фосфорорганических соединений была и остается реакция Арбузова или перегруппировка Арбузова, оказавшая большое влияние на становление и развитие химии фосфорорганических соединений (ФОС). Известно, что эфиры кислот фосфора легко реагируют с галоидными алкилами по классической схеме реакции Арбузова, превращаясь в алкилфосфонаты [1-5].

Путь синтеза функционально замещенных органических соединений фосфора неисчерпаем синтетическими возможностями, что в большей мере определяется природой реагента. С целью получения новых фосфорсодержащих производных этинилциклогексана впервые исследована реакция 1-этинилциклогексилхлорида (2) с триэтилфосфитом в условиях реакции Арбузова.

Исходный галогенсодержащий электрофильный реагент, 1-этинил-циклогексилхлорид (2), получен по известной методике на основе 1-этинил-1-гидроксициклогексана (1) [6].



Реакцию фосфорилирования проводили при комнатной температуре путем смешения эквимольных количеств 1-этинилциклогексилхлорида (2) и триэтилфосфита в безводном бензоле и перемешивании в течение 5-6 ч. Ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на оксиде алюминия II степени активности (элюент бензол : ацетон – 3:1).

Целевой фосфорилированный продукт (3) очищали вакуумной перегонкой и исследовали методами рефрактометрии, элементного анализа (табл. 1), ИК, ЯМР¹H, ³¹P спектроскопии (табл. 2). В результате с выходом 77%, был выделен и охарактеризован 1-этинил-1-диэтилоксифорил-циклогексан (3).

В спектре ИК соединения (3) присутствуют полосы поглощения в области 1240 см⁻¹ (P=O),

Таблица 1. Выходы, физико-химические свойства соединений (3, 4)

№ Соед.	Выход %	T _{пл., кип.} , °C	R _f *	Вычислено, %			Брутто-формула	Найдено, %		
				C	H	P		C	H	P
3	77	64-65/2мм.рт.ст	0,53	59,01	8,60	12,70	C ₁₂ H ₂₁ PO ₃	58,96	8,39	12,57
4	85	121-122	0,44	59,25	8,23	12,75	C ₂₄ H ₄₀ P ₂ O ₆	59,16	8,21	12,72

Примечание: *Система- бензол:ацетон (3:1)

Таблица 2. Параметры ИК, ПМР и ЯМР ³¹P спектров соединений (3,4)

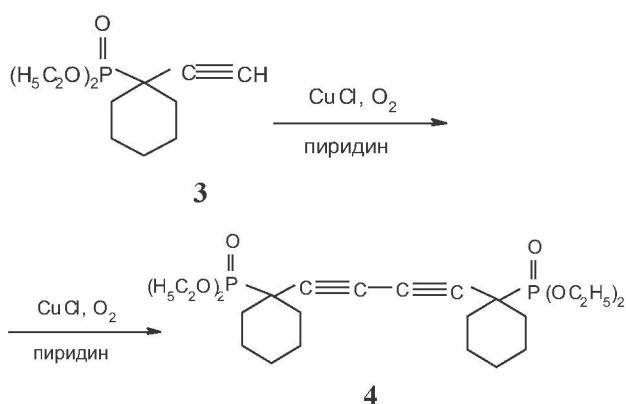
№ Соед.	ИК-спектр, н, см ⁻¹				ПМР, д. м. у.		ЯМР ³¹ P, д. м. у.
	P=O	P—O—C	C≡C	≡CH	POC ₂ H ₅	≡CH	
3	1240	1050, 1030	2110	3300	1,18 т, 3,98 м	2,52 с	12,15
4	1260	1060, 1040	—	—	1,20 т, 3,87 м	—	12,03

1050-1030 см⁻¹ (P-O-C), 2110 см⁻¹ (C≡C), 3300 см⁻¹ (≡CH) групп.

В спектре ПМР соединения (3) сигналы протонов диэтилфосфорильной группы наблюдаются в виде триплета при 1,18 м.д. и мультиплета с центром при 3,98 м.д. Сигнал протона этинильной группы отмечен при 2,52 м.д. В ЯМР ³¹P спектре наблюдается сигнал атома фосфора при 12,15 м.д.

Одной из типичных реакций ацетиленовых соединений с концевой тройной связью является реакция окислительной димеризации [7,8].

Реакцию окислительного сочетания соединения (3) проводили в среде пиридина при добавлении каталитических количеств свежеприготовленной однохлористой меди и пропусканием через реакционную смесь кислорода в течение 5 ч.



1,4-Бис(1-диэтилфосфорилциклогексил-1)бутадиин-1,4 (4) получен с выходом 85%. Ход реакции и индивидуальность полученного диацетиленового дифосфоната (4) контролировали ме-

тодом тонкослойной хроматографии (Al₂O₃, II ст. акт., бензол:ацетон 3:1). Продукт окислительной димеризации исследовали методами элементного анализа (табл. 1) и ИК, ЯМР¹H, ³¹P спектроскопии (табл. 2).

В спектре ИК соединения (4) отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний, соответствующих концевому ацетиленовому водороду, и идентифицируются полосы поглощения (P=O) 1260 см⁻¹, (P—O—C) 1060, 1040 см⁻¹ связи, в виду симметричности молекулы дизамещенная ацетиленовая связь не проявляется.

В спектре ПМР соединения сигналы протонов диэтилфосфорильной группы наблюдаются в виде триплета при 1,20 м.д. и мультиплета с центром при 3,87 м.д. В спектре ЯМР ³¹P наблюдается сигналы атома фосфора при 2,03 м.д. Соединение (4) представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 121-122°C (из ацетона) и R_f 0,44, хорошо растворимое в различных органических растворителях.

Таким образом, по результатам исследования установлено протекание реакции галогенпроизводного 1-этинил-1-гидроксциклогексана с триэтил-фосфитом по классической схеме реакции Арбузова с образованием

O,O-диэтил-1-этинилициклогексилфосфоната, на основе которого получено его диацетиленовое производное.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» призма KBr, тонкий слой. Спект-

ры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на спектрометре MSL-400 «Bruker», с рабочей частотой 400 МГц для протонов и 100 МГц для ^{13}C при комнатной температуре, внутренний стандарт ТМС.

Температура плавления определена на приборе "Boetius". Индивидуальность синтезированных соединений определена с помощью тонкослойной хроматографии с использованием оксида алюминия II степени активной в различных системах растворителей, проявитель – йод.

1-Этинил-1-диэтоксифосфорилциклогексан (3)

В трехгорловую колбу с обратным холодильником поместили 0,077 моля (11,0 г) 1-этинилциклогекилхлорида (2) и при перемешивании и комнатной температуре прибавляли 0,077 моля (12,83 г) триэтилфосфита. Для завершения реакции смесь нагревали при температуре 60–65°C в течение 5 ч. Растворитель отогнали. Остаток фракционировали под вакуумом. Выход (3) 77%. Т.кип. 64–65/2 мм.рт.ст. n_{D}^{20} 1,4711, d_{4}^{20} 1,0514 (табл. 1,2).

1,4 -Ди(1'-диэтоксифосфорилциклогекс-1'-ил) бутадиин -1,3 (4)

В четырехгорловую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой и трубкой для пропускания газа, поместили 0,019 моля (5,0 г) 1-этинил-1-диэтоксифосфорилциклогексана (3) в 45 мл сухого пиридина. Добавили катализитическое количество свежеприготовленной однохлористой меди и через реакционную смесь пропускали кислород в течение 5 ч. Температура реакционной смеси поднялась на 8–10°C. Ход реакции контролировали тонкослойной хроматографией на оксиде алюминия в системе растворителей – бензол:акетон (3:1). После отгонки раствора осадок промывают водой до исчезновения следов солей меди и перекристаллизовывают из акетона. Получают диацетиленовый дифосфонат (4) с выходом 85% (табл. 1,2).

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А.Глушков, О.С.Пьянкова, Л.В.Аникина, Ю.Б.Вихарев, Е.В.Фешина, Ю.В.Шкляев, А.Г.Толстиков. Синтез и нейтротропная активность производных циклогексиламина // Хим.-фарм. журнал. 2006. Т.40, № 6. С. 80-84.
2. Косыхова Л.А., Пикилингайтю Ю.-В.К., Закс А.С., Работников Ю.М. Синтез и противовоспалительная активность диамидофосфорильных производных аминоциклогексана // Хим-фарм. ж. – 1996. – № 5. – С. 45-46.
3. Юделевич В.Ч., Комаров Е.В., Ионин Б.И. Фосфорогенные лекарственные препараты //Хим. фарм. ж. – 1985. – Т. XIX, № 6. – С. 668-685.
4. Москва М.М. Реакция Арбузова// Соросовский образовательный журнал. 1997, №5.С.54-63.
5. Митрасов Ю.Н., Смолина И.Н., Фролова М.А. Фосфорилированные цикло-бутаны. I. Реакции эфиров кислот трехкоординированного фосфора с циклобутан-карбонилхлоридом// Вестник ЧГПУ им. И.Я. Яковleva.2010-№1(65). С.60-62.
6. Яснопольский В.Д. Физико-химические константы органических соединений с ацетиленовой связью. – Баку: Красный Восток. 1966. 559 с.
7. Караев С.Ф., Гараева Ш.В., Мамедова Ф.В. Химия гетероатомных пропаргильных соединений. М.:Химия.1993. 150 с.
8. Котляревский И.Л., Шварцберг М.С., Фишер Л.Б. Реакции ацетиленовых соединений. – Новосибирск: Наука. 1967. 354 с.

Резюме

Арбузов реакциясы жағдайында үшәтилфосфиттің 1-этинил-циклогексилхлоридке нуклеофилді қосылуын нәтижесі анықталды. Алынған 1-этинил-1-диэтоксифосфорилциклогексан негізінде оның диацетиленді туындылар алынды. Алынған қосылыстардың физика- химиялық, спектрлік мәліметтерімен дәлелденді.

Summary

In the condition of the Arbuzov reaction it has investigated of nucleophilic addition of the trialkylphosphites to the 1-ethynyl-1-cyclohexylchlorid. In the further development of researches on synthesis of diacetylene diphosphonates. The structures of synthesized compounds were determined by physicochemical methods.

АО «Институт химических наук
им.А.Б. Бектурова»

Поступило 18.04.2011 г.