

УДК 547.241+547.512

## РЕАКЦИИ БИС(2,2-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПИЛМЕТИЛ)ФОСФИТА С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА\*

Ю. Н. Митрасов, О. В. Кондратьева

ГОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический  
университет им. И. Я. Яковлева»

Установлено, что бис(2,2-дихлорциклопропилметил)фосфит в присутствии основных катализаторов присоединяется по имино-группе без разрыва трехчленного карбоцикла.

It has been established that bis(2,2-dichlorocyclopropyl)phosphite attaches to the iminogroup with basic catalisators without disruption of three-part carbocycle.

**Ключевые слова:** бис(2,2-дихлорциклопропилметил)фосфит, основания Шиффа, аминоксид, гидрофосфорильные соединения.

Присоединение гидрофосфорильных соединений (ГФС) к азометинам имеет большое препаративное значение и широко применяется для синтеза фосфорорганических соединений, содержащих  $\alpha$ -аминоалкильные группы [1–4]. Реакция введена в синтетическую практику главным образом А. Н. Пудовиком [4]. Кроме диалкилфосфитов, кислых фосфонитов и фосфинистых кислот, хорошие результаты дают фосфонистые и фосфористые кислоты. Среди азометинов исследованы разнообразные основания Шиффа, в том числе с ненасыщенными функциональными группами, например, с азо- или нитрильной, производные ферроцена, углеводов. Обычно, системы с дополнительными функциональными группами мало чем отличаются от обычных иминов. Несмотря на имеющийся в настоящее время обширный экспериментальный материал, дициклопропилфосфиты в эту реакцию практически не вовлекались. В связи с этим, а также с учетом лабильности трехчленного карбоцикла, представляет повышенный интерес изучение поведения таких эфиров в реакциях с различными основаниями Шиффа.

**Методика исследований.** В качестве ГФС был использован бис(2,2-дихлорциклопропилметил)фосфит (**1**), синтез которого был описан нами ранее в работе [5], а основания Шиффа (**2а-г**) получали в результате взаимодействия ароматических альдегидов с анилином.

Реакции фосфита (**1**) с имидами (**2а-г**) проводили в спиртовой среде в присутствии каталитического количества *gem*-дихлорциклопропилметанолята натрия при эквимольном соотношении реагентов и температуре не выше 50°C. После удаления катализатора аминоксиды (**3а-в**) (табл. 1) очищали колоночной хроматографией. Их строение подтверждали данными ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  спектров (табл. 2), состав – элементным анализом, чистоту – методом тонкослойной хроматографии (*Silufol*, элюент – хлороформ: этанол 8:1, проявитель – пары иода).

---

\* Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)», проект № 2.1.1/1979.



1495, 755  $\text{cm}^{-1}$ . Фосфорная компонента проявляется интенсивными полосами с максимумами 1255 ( $\nu_{\text{P=O}}$ ), 1040–1060 ( $\nu_{\text{P-O-C}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  протоны цикла прописываются в виде мультиплета с  $\delta$  1.88–1.89 м.д. (CH) и дуплета 2.10–2.11 м.д.,  $^3J(\text{HH})$  9.2 Гц ( $\text{CH}_2$ ). Оксиметиленовые протоны при трехчленном цикле являются магнитно-неэквивалентными, поэтому они дают в спектре дуплет дуплетов с  $\delta$  4.01–4.02 м.д.,  $^2J(\text{HH})$  9.8 Гц,  $^3J(\text{HP})$  7.6 Гц и мультиплет с  $\delta$  4.21–4.22 м.д. Вторичная аминогруппа характеризуется синглетом в области 5.55–5.69 м.д. Протоны алкильных и фенильной групп резонируют в обычных областях, а группы РСН – в виде дублета с  $\delta$  4.63–5.22 м.д.,  $^2J(\text{HP})$  10.3 Гц. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  аминифосфонаты (**3а-г**) характеризуются химическими сдвигами в области 23–25 м.д.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры были записаны на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 1202 и спектрометре UR–20 в диапазоне 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ , призмы – хлорид натрия или бромид калия, тонкий слой. Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  были сняты на приборе Bruker WP-80 (32,44 МГц), внешний стандарт – 85%-ная фосфорная кислота, а спектры ЯМР  $^1\text{H}$  – на приборе Bruker WM–250 (250 МГц), внутренний стандарт – диметилсульфоксид, растворитель –  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  или  $\text{CDCl}_3$ .

#### Бис(2,2-дихлорциклопропилметил)- $\alpha$ -N-фениламинобензилфосфонат (3а)

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, смешали 2,5 г бис(2,2-дихлорциклопропилметил)фосфита, 2,5 г бензальанилина и 10 мл абсолютного этилового спирта. В раствор добавили 10 капель насыщенного раствора 2,2-дихлорциклопропилметанолята натрия в 2,2-дихлорциклопропилметаноле спирте. Затем нагревали смесь в течение 1 ч при температуре 50°C. После охлаждения в раствор добавляли 20 мл эфира и промывали водой. Эфирный слой отделяли и высушивали безводным сульфатом натрия, хроматографировали на колонке с оксидом алюминия. После отгонки растворителя получили 2,3 г (95,4%) целевого продукта (табл. 2). Аналогично синтезировали аминифосфонаты (**3б-г**) (табл.2).

**Резюме.** Бис(2,2-дихлорциклопропилметил)фосфит присоединяется к основаниям Шиффа в присутствии основных катализаторов по C=N-связи с образованием бис(2,2-дихлор-циклопропилметил)- $\alpha$ -N-фениламинобензилфосфонатов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зимин, М. Г. Новые данные о реакциях присоединения гидрофосфорильных соединений по кратным связям / М. Г. Зимин, Р. А. Черкасов, А. Н. Пудовик // Журнал общей химии. – 1986. – Т. 56. – Вып. 5. – С. 977–991.
2. Нифантьев, Э. Е. Химия гидрофосфорильных соединений / Э. Е. Нифантьев // Успехи химии. – 1978. – Т. 47. – № 9. – С. 1565–1608.
3. Нифантьев, Э. Е. Химия гидрофосфорильных соединений / Э. Е. Нифантьев. – М. : Наука, 1983. – 262 с.
4. Пудовик, А. Н. Аллильные перегруппировки / А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов // Изв. АН СССР. ОХН. – 1949. – № 3. – С. 522–527.
5. Реакции 2,2-дихлорциклопропилметанола с эфирами и амидами фосфористой кислоты / Ю. Н. Митрасов [и др.] // Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И. Я. Яковлева. – 2006. – № 4 (51). – С. 32–36.