

УДК 547.241+547.513

ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ЦИКЛОБУТАНЫ. I. РЕАКЦИИ ЭФИРОВ КИСЛОТ ТРЕХКООДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА С ЦИКЛОБУТАНКАРБОНИЛХЛОРИДОМ*

Ю. Н. Митрасов, И. Н. Смолина, М. А. Фролова

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

Установлено, что эфиры кислот фосфора (III) реагируют с циклобутанкарбонилхлоридом по карбонильному атому углерода без разрыва четырехчленного карбоцикла. Выявлена рострегулирующая активность синтезированных диалкилциклобутанкарбонилфосфонатов.

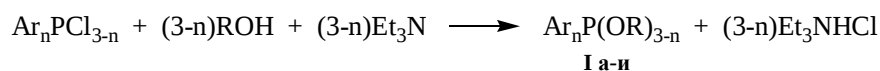
It has been established that esters of phosphorous (III) acids react with cyclobutancarbonylchlorid to carbonyl carbon atom without disruption of tetraatomic carbocycle. The growthregulating activity of synthesised dialkylcyclobutancarbonylphosphonates was found out.

Ключевые слова: циклобутанкарбонилхлорид, триалкилфосфит, диалкиларилфосфонит, фосфорилирование, пестициды.

Фосфорсодержащие циклобутаны (ФЦБ) за последние годы привлекают повышенное внимание многих исследователей. Это связано как с особенностями строения и химических свойств соединений, содержащих четырехчленный цикл, так и с широким спектром их биологического действия. Однако промышленное использование ФЦБ сдерживается из-за отсутствия простых и экономичных методов получения.

Анализ литературных данных [5, 6] показал, что для синтеза ФЦБ перспективным представляется использование реакций легкодоступных эфиров кислот фосфора (III) с электрофильными реагентами, содержащими четырехчленный карбоцикл. К настоящему времени, несмотря на обширный экспериментальный материал, они являются малоизученными и не находят практического применения. В связи с этим исследования в этом направлении являются актуальными.

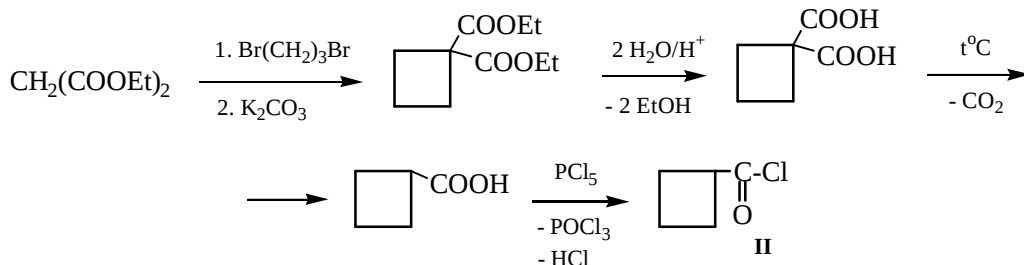
Методика исследования. Целью работы явилось изучение взаимодействия хлорангидридов циклобутанкарбоновых кислот с триалкилфосфитами и диалкиларилфосфонитами (**Ia-и**). Последние были синтезированы реакцией Миллобендзского-Сахновского на основе трихлорида фосфора, фенил-, 4-метилфенилдихлор-фосфинов по методике [3] в среде абсолютного диэтилового эфира или бензола.



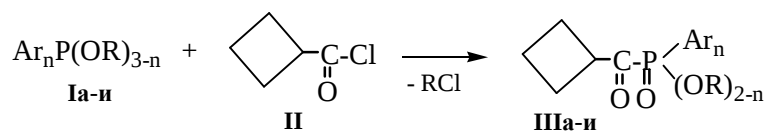
везде: n=0, R=Me (а), Et (б), Pr (в); n=1, Ar=C₆H₅, R=Me (г), Et (д), Pr (е),
Ar=C₆H₄CH₃, R=Me (ж), Et (з), Pr (и).

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

Для получения циклобутанкарбонилхлорида (**II**) нами последовательно были проведены конденсация малонового эфира с 1,3-дибромпропаном, гидролиз образующегося диэтилового эфира 1,1-циклобутандикарбоновой кислоты в кислой среде, декарбоксилирование, а затем обработка циклобутанкарбоновой кислоты пентахлоридом фосфора или хлористым тионоилом.



Известно, что эфиры кислот фосфора (**III**) легко реагируют с хлорангидридами карбоновых кислот по классической схеме реакции Арбузова [1, 2]. Нами установлено, что наличие четырехчленного карбоцикла не препятствует протеканию реакции и при эквимольном соотношении реагентов реализуется нуклеофильная атака триалкилфосфитов (**Ia-в**) или диалкиларилфосфонитов (**Iг-и**) по атому углерода карбонильной группы, которая завершается образованием циклобутанкарбонилфосфонатов (-арилфосфинатов) (**IIIa-и**).



$n=0$, $\text{R}=\text{Me}$ (а), Et (б), Pr (в); $n=1$, $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}=\text{Me}$ (г), Et (д), Pr (е);
 $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -4, $\text{R}=\text{Me}$ (ж), Et (з), Pr (и).

Реакции сопровождаются сильным разогреванием реакционной массы, поэтому прибавление хлорангидрида (**II**) к средним фосфитам и фосфонитам осуществляли при охлаждении с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 30°C , затем нагревали при температуре $60-70^\circ\text{C}$. Окончание реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии. Образовавшиеся фосфорилированные продукты очищали вакуумной перегонкой и исследовали методами ИК, ЯМР ^1H спектроскопии (табл. 1), рефрактометрии и элементного анализа (табл. 2).

Таблица 1

Параметры ЯМР ^1H спектров (δ , м. д., J , Гц) О,О-диалкил-(О-алкиларил)циклобутанкарбонилфосфонатов (-фосфинатов) (**IIIa-и**)

№ соединения		P-OR	C_6H_5
IIIa	3,38м (H^1), 2,71 м (H^2), 2,23 м (H^3)	3,63 д, $^3J_{\text{HP}}$ 10,35	—
IIIб	3,38м (H^1), 2,71 м (H^2), 2,23 м (H^3)	4,32 м, 1,51 т, $^3J_{\text{HH}}$ 7,0	—
IIIв	3,38м (H^1), 2,71 м (H^2), 2,23 м (H^3)	3,96 м, 1,78 м, 1,65 т, $^3J_{\text{HH}}$ 7,0	—
IIIг	3,39м (H^1), 2,41 м (H^2), 2,23 м (H^3)	3,80 д, $^3J_{\text{HP}}$ 10,57	7,28-7,38 м
IIIд	3,39м (H^1), 2,41 м (H^2), 2,23 м (H^3)	4,14 м, 1,44 т, $^3J_{\text{HH}}$ 7,0	7,29-7,38 м
IIIе	3,39м (H^1), 2,41 м (H^2), 2,23 м (H^3)	4,04 м, 1,78 м, 1,00 т, $^3J_{\text{HH}}$ 7,3	7,29-7,38 м

Таблица 2

Выходы, константы и данные элементного анализа О,О-диалкил-(О-алкиларил)циклобутанкарбонилфосфонатов (-фосфинатов) (IIIa-и)

№ соединения	Выход, %	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, % Р	Брутто-формула	Вычислено, % Р
IIIa	69	1,2343	1,4603	16,12	$C_7H_{13}O_4P$	16,08
IIIб	78	1,1672	1,4624	14,07	$C_9H_{17}O_4P$	14,12
IIIв	76	1,1206	1,4648	12,48	$C_{11}H_{21}O_4P$	12,53
IIIг	72	1,1908	1,5232	13,00	$C_{12}H_{15}O_3P$	13,08
IIIд	77	1,1605	1,5205	12,28	$C_{13}H_{17}O_3P$	12,31
IIIе	65	1,1415	1,5173	11,63	$C_{14}H_{19}O_3P$	11,74
IIIж	62	1,1623	1,5211	12,28	$C_{13}H_{17}O_3P$	12,31
IIIз	73	1,1438	1,5183	11,63	$C_{14}H_{19}O_3P$	11,74
IIIи	68	1,1252	1,5157	11,05	$C_{15}H_{21}O_3P$	11,11

Результаты исследования и их обсуждение. В спектрах ЯМР 1H фосфонатов (IIIa-е) метиленовые протоны четырехчленного цикла представлены в виде мультиплетных сигналов с δ 3,38–3,39 (C^1H), 2,41–2,71 (C^2H), 2,23 (C^3H) м. д. Протоны алкоксильных и ароматических групп резонируют в обычных областях. В ИК спектрах эфиров (IIIa-и) содержатся интенсивные полосы поглощения валентных колебаний карбонильной и фосфорильной групп с максимумами 1710–1715 и 1255–1265 cm^{-1} соответственно. Наряду с этим в спектрах содержатся сильные сигналы в области 985–1095 и 1175–1195 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям Р–О–С связей.

Многие фосфорорганические соединения широко применяются в сельском хозяйстве в качестве пестицидов [4]. Поэтому с целью выявления и первичной оценки биологической активности синтезированных ФЦБ (IIIa-и) повышенный интерес представляло изучение их влияния на энергию прорастания и лабораторную всхожесть семян злаковых культур. В качестве последних были использованы пшеница яровая Приокская, рожь озимая Безенчукская 87 и ячмень сорта Московский 121.

Определение энергии прорастания и лабораторной всхожести проводили согласно ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур. Методика определения всхожести». Определение энергии прорастания в опытах и контрольных пробах показало, что соединения (IIIa-и) проявляют стимулирующее действие, которое возрастает по мере уменьшения их концентрации. Оптимальными для предпосевной обработки семян путем замачивания являются для ржи и ячменя – 0,001%-ные, а для пшеницы, в зависимости от строения углеводородного радикала в эфирной группе – 0,001-0,05%-ные водные растворы ФЦБ (IIIa-в). Стимулирующее действие водных растворов ФЦБ (IIIг-и) проявляется лишь при проращивании семян ржи и ячменя, а в случае пшеницы происходит незначительное ингибирование всхожести. Оптимальными для предпосевной обработки семян путем замачивания являются 0,001-0,005%-ные водные растворы фосфонитов (IIIг-и). Повышение их концентрации оказывает ингибирующее действие.

Экспериментальная часть

ИК спектры были записаны на приборе UR-20, призма бромид калия, тонкий слой, спектры ЯМР 1H – на приборе Bruker WM-250 (250 МГц), внутренний стандарт – диметилсульфоксид, растворитель – $(CD_3)_2SO$, тонкослойную хроматографию осуществляли на пластинках типа *Silufol*, элюент – бензол (или хлороформ) – этанол, 8:1, проявитель – пары иода.

Диметилциклобутанкарбонилфосфонат (IIIa)

В трехгорлую колбу поместили 3,4 г триметилфосфита и при температуре 25°C при перемешивании по каплям прибавили 3,9 г циклобутанкарбонилхлорида. Для завершения реакции смесь нагревали при температуре 65-70°C в течение 1,5 ч. Затем добавили 10 мл бензола и промыли реакционную массу 10 мл 5%-ного раствора гидроксида натрия в течение 5 мин. Отделили органический слой, высушили безводным сульфатом натрия, перегнали и получили 5,9 г (69%) целевого продукта (табл. 2).

Аналогично синтезировали соединения (IIIб-и) (табл. 2).

Резюме. Реакции хлорангидридов циклобутанкарбоновых кислот с триалкилфосфитами и диалкиларилфосфонитами протекают по классической схеме реакции Арбузова с образованием О,О-диалкил(О-алкиларил)циклобутанкарбонилфосфонатов (-фосфинатов), которые оказывают стимулирующее действие на всхожесть семян злаковых культур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арбузов, Б. А. Перегруппировка Арбузова / Б. А. Арбузов // Реакции и методы исследования органических соединений. – М. : Химия, 1954. – Кн. 3. – С. 7–72.
2. Газизов, Т. Х. Реакция Арбузова. Реакции кислот фосфора (III) с галогенсодержащими электрофильными реагентами. – Казань, 1991. – Ч. 1. – 162 с.
3. Кормачев, В. В. Препаративная химия фосфора / В. В. Кормачев, М. С. Федосеев. – Пермь : УрО РАН, 1992. – 457 с.
4. Мельников, Н. Н. Химия пестицидов / Н. Н. Мельников. – М. : Химия, 1968. – 495 с.
5. Митрасов, Ю. Н. Синтез и свойства фосфорилированных производных циклобутана и циклобутена / Ю. Н. Митрасов, Е. А. Анисимова, В. В. Кормачев. – Чебоксары, 1996. – 41 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы. 14.08.96. № 85 – хп 96.
6. Митрасов, Ю. Н. Синтез и свойства фосфорилированных циклобутанов / Ю. Н. Митрасов, Е. А. Симакова // Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева. – 2002. – № 8 (32). – С. 89–98.