

# РЕАКЦИЯ ФОСФОНОЭТИЛИРОВАНИЯ ГИДРОФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ТРИ-*n*-БУТИЛФОСФИНОМ

© 2019 г. А. В. Ильин\*, А. А. Антонова, Н. Г. Хусаинова, В. И. Галкин

Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия

\*e-mail: antonilin.1989@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 апреля 2019 г.

После доработки 29 апреля 2019 г.

Принято к печати 16 мая 2019 г.

Разработан эффективный метод синтеза 1,2-бисфосфорных соединений на основе реакции присоединения гидрофосфорных производных к *O,O*-диэтилвинилфосфонату. Реакция протекает в мягких условиях при катализе три-*n*-бутилфосфином и приводит к образованию с высоким выходом соответствующих целевых продуктов.

**Ключевые слова:** фосфин-катализируемые реакции, бисфосфонаты, бисфосфиноксиды, фосфоноэтилирование, гидрофосфорные соединения, винилфосфонаты

**DOI:** 10.1134/S0044460X19110076

1,2-Бисфосфорные соединения – вицинальные бисфосфонаты и бисфосфиноксиды – нашли широкое применение как лиганды в комплексах переходных элементов [1, 2]. Вицинальные бисфосфонаты, а также комплексы, полученные на их основе с <sup>99m</sup>Tc, могут быть использованы как маркеры для получения изображения опухолей и их дальнейшего лечения [3, 4]. Вицинальные бисфосфиноксиды с успехом применяются для синтеза координационных полимеров [5]; на основе 1,2-(бисдифенилфосфорил)этанового фрагмента получены комплексы с нептунием [6], вольфрамом [7], иттрием [8]. Высокое содержание фосфора в 1,2-бисфосфорных соединениях позволяет использовать их в качестве антипиренов [9–11].

Учитывая значительный практический интерес к различным производным бисфосфонатов и бисфосфиноксидов, в настоящее время ведется интенсивный поиск новых высокоэффективных методов их синтеза. Бисфосфиноксиды получают окислением соответствующих бисфосфинов в различных условиях [10, 12]. Другой способ – реакции 1,2-дигалогенпроизводных с триалкилфосфитами

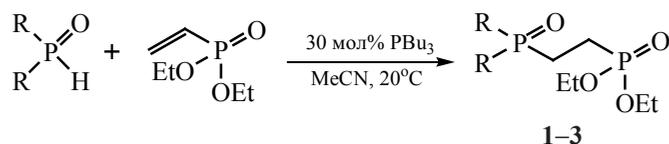
(реакция Арбузова) [13–17]. Реакции идут с невысокими выходами целевого продукта дизамещения и при высокой температуре. Вицинальные бисфосфонаты и бисфосфиноксиды можно получить из дигалогенпроизводных по реакции с гидрофосфорными соединениями [18, 19].

Разработаны методы получения бисфосфорных соединений, исходя из алкинов. Так, в качестве метода получения 1,2-бисфосфонатов и бисфосфиноксидов были предложены реакции алкинов с гидрофосфорными соединениями в присутствии металлоорганических катализаторов: палладиевых [20], никелевых [21], родиевых – при микроволновом излучении [22].

Бис(дифенилфосфино)этандиоксид может быть получен по реакции дифенилфосфинита с  $\alpha$ -хлоракриловой кислотой в суперосновной среде по схеме присоединения-декарбоксилирования [23].

В отличие от вышерассмотренных методов, в которых вводятся два одинаковых фосфорных фрагмента, метод фосфорилирования винилфосфонатов, может позволить получить соединения

Схема 1.



1–3

R = OEt (1), OMe (2), Ph (3).

с разными заместителями у атома фосфора. Один из основных методов гидрофосфорилирования винилфосфонатов в присутствии алкоголятов щелочных металлов был описан А.Н. Пудовиком в 1953 году и назван реакцией фосфоэтилирования, по аналогии с реакцией цианоэтилирования [24]. Похожий процесс также в присутствии алкоголятов описан в американском патенте 1962 года [25]. Гидрофосфорильные соединения также присоединяются по двойной связи винилфосфонатов при нагревании в присутствии кислорода [26], микроволнового излучения [27] и триметилфосфина в инертной атмосфере [28, 29].

С целью развития методов получения 1,2-бисфосфорильных соединений, обладающих практической значимостью, нами были исследованы реакции *O,O*-диэтилвинилфосфоната с некоторыми гидрофосфорильными соединениями в присутствии три-*n*-бутилфосфина в качестве катализатора (схема 1). Ранее нами было показано, что три-*n*-бутилфосфин является эффективным катализатором реакций гидрофосфорилирования алкенов и алкинов, активированных электроноакцепторными группами [30–32]. При этом стоит отметить, что все реакции протекают с высокими выходами при комнатной температуре. Было установлено, что реакции с использованием три-*n*-бутилфосфина не требуют инертной атмосферы (в отличие от триметилфосфина [28]) и могут быть проведены с использованием коммерчески доступных растворителей без предварительной подготовки. При этом окисление фосфина за время протекания реакции незначительно.

Реакции проводили в условиях, оптимизированных нами ранее для фосфин-катализируемого гидрофосфорилирования производных акриловой и метакриловой кислот [32]. Полярные растворители способствуют протеканию фосфин-катализируемого гидрофосфорилирования, лучшие результаты показаны при использовании ацето-

нитрила. Этот растворитель был рекомендован на основе ранее проведенных кинетических исследований, касающихся кватернизации третичных фосфинов электронодефицитными алкенами [33]. Оказалось, что при использовании 5%  $\text{PBu}_3$  в ацетонитриле за 1 ч наблюдаются лишь следовые количества целевого продукта. Эти данные также согласуются с полученными в работе [28] для ТГФ. Однако при увеличении концентрации катализатора до 30 мол% за то же время удалось добиться умеренного выхода целевого соединения (см. таблицу). Максимальный выход был достигнут за 3 ч. Дальнейшее увеличение времени реакции или концентрации катализатора незначительно влияло на выход целевого бисфосфоната.

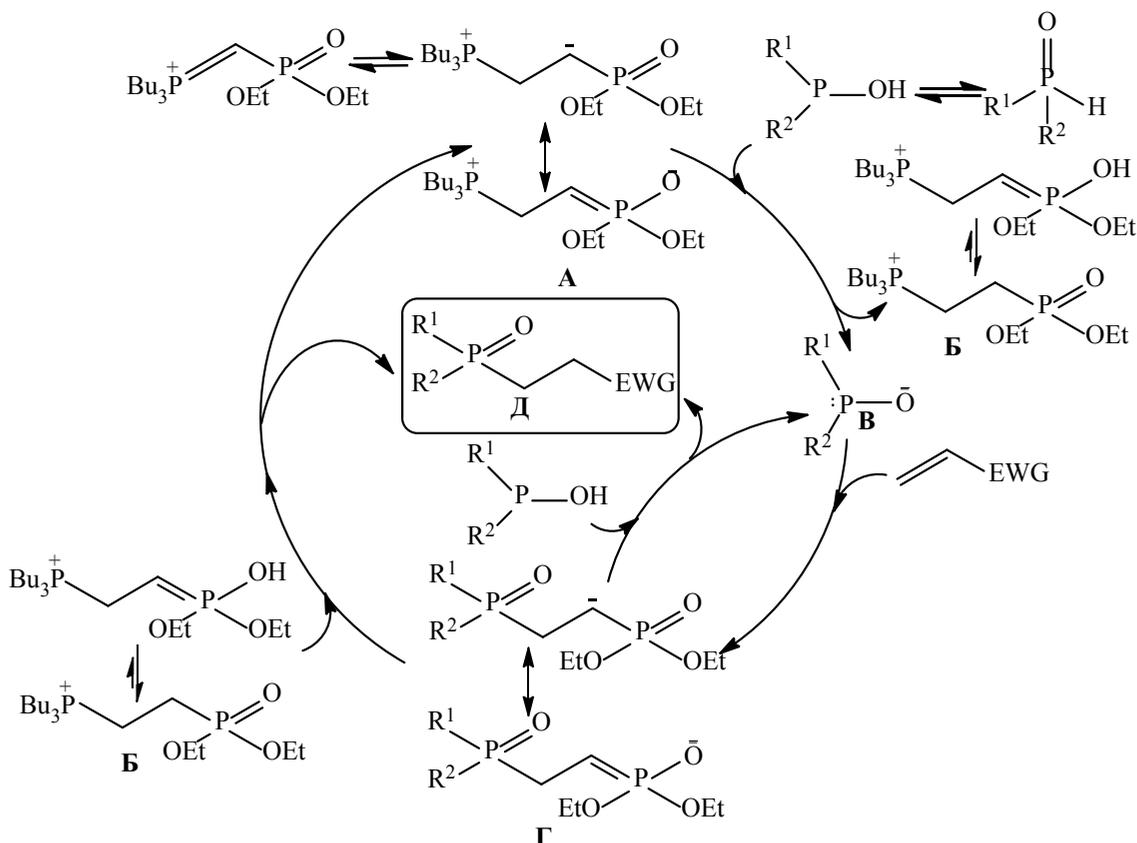
Менее нуклеофильный трифенилфосфин не катализировал данную реакцию. Использование ближайших аналогов фосфинов – третичных ами-

Оптимизация условий и выход продуктов в реакции гидрофосфорильных соединений с *O,O*-диэтилвинилфосфонатом

R	Время, ч	Конверсия, % <sup>a</sup> (количество катализатора, мол%)	Выход, % <sup>b</sup>
EtO	1	Следы (5 мол% $\text{PBu}_3$ )	–
	3	Следы (5 мол% $\text{PBu}_3$ )	–
	1	63 (30 мол% $\text{PBu}_3$ )	–
	3	92 (30 мол% $\text{PBu}_3$ )	85
	3	0 (30 мол% $\text{PPh}_3$ )	–
	3	0 (30 мол% $\text{NEt}_3$ )	–
	3	0 (30 мол% DABCO)	–
MeO	1	60 (30 мол% $\text{PBu}_3$ )	–
	3	88 (30 мол% $\text{PBu}_3$ )	82
Ph	1	95 (30 мол% $\text{PBu}_3$ )	92
	3	95 (30 мол% $\text{PBu}_3$ )	–

<sup>a</sup> По данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ . <sup>b</sup> Выход чистого соединения.

Схема 2.



нов, а именно триэтиламина и более нуклеофильного 1,4-дизабицикло[2.2.2]октана (DABCO), также не привело к получению целевого продукта реакции (см. таблицу).

Реакции с участием диметилфосфита гладко протекали в тех же условиях, давая продукт гидрофосфорилирования с высоким выходом.

В отличие от реакций диалкилфосфитов реакция с дифенилфосфинитом протекала с высокой конверсией в продукт уже за 1 ч (см. таблицу). Это не стало для нас неожиданным, поскольку большая реакционная способность диарилфосфинитов по сравнению с диалкилфосфитами уже обсуждалась ранее [34, 35].

На основании полученных данных был предложен возможный механизм фосфин-катализируемого гидрофосфорилирования *O,O*-диэтилвинилфосфоната, представленный на схеме 2.

Как и в случае других фосфин-катализируемых реакций, первой стадией данной реакции явля-

ется нуклеофильная атака трибутилфосфина электрофильной C=C связи, что приводит к образованию зwitter-ионного интермедиата А [36]. Полученный при этом анионный центр депротонирует гидрофосфорильное соединение. Очевидно, на этой стадии принимает участие более кислая трехвалентная трехкоординированная таутомерная форма гидрофосфорильного соединения. Более высокая реакционная способность дифенилфосфинита по сравнению с диалкилфосфитами в таком случае может быть связана с более легким образованием таутомерной трехвалентной трехкоординированной формы, что также следует из литературных данных по изучению таутомерных превращений гидрофосфорильных соединений [37]. Далее полученный анион В вовлекается во взаимодействие с другой молекулой винилфосфоната, давая анион Г. Последний отщепляет протон от следующей молекулы гидрофосфорильного соединения с образованием

целевого бисфосфорильного соединения и аниона **B**, который вновь вовлекается в реакцию с неопределенным производным, продолжая каталитический цикл.

Зависимость выхода продукта от концентрации катализатора, вероятнее всего, связано с увеличением концентрации цвиттер-ионного интермедиата, чему способствует увеличение количества третичного фосфина в смеси.

Состав и структура полученных бисфосфорильных соединений установлены использованием комплекса физических методов исследования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР записаны на приборе Bruker Avance III 400 [400 ( $^1\text{H}$ ), 161.9 ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ), 100.6 МГц ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ )] в растворе  $\text{CDCl}_3$  относительно тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ). Для спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  в качестве внешнего стандарта использована 85%-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . ИК спектры записаны на приборе Spectrum two PerkinElmer с использованием приставки НПВО в диапазоне от 4000 до 450  $\text{cm}^{-1}$ . Масс-спектры записаны на квадрупольно-времяпролетном масс-спектрометре высокого разрешения AB Sciex Triple TOF 5600. Масс-спектры зарегистрированы при ионизации турбоионным спреем растворов веществ в метаноле с положительной полярностью ионов.

**Общая методика фосфин-катализируемого гидрофосфорилирования *O,O*-диэтилвинилфосфоната.** К раствору 0.004 моль гидрофосфорильного соединения в 3 мл ацетонитрила и 30 мол% трибутилфосфина при охлаждении и непрерывном перемешивании по каплям добавляли раствор 0.004 моль *O,O*-диэтилвинилфосфоната в 7 мл ацетонитрила в течение 15 мин. Реакционную смесь выдерживали на водяной бане в течение 3 ч. Полноту протекания реакции контролировали с помощью спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ . По завершении реакции растворитель отгоняли при пониженном давлении, выделение и очистку целевого продукта проводили по одной из представленных методик (в зависимости от агрегатного состояния продукта). Жидкие продукты выделяли вакуумной перегонкой, в ходе которой в качестве низкокипя-

щей фракции отделяли трибутилфосфин (который можно использовать в качестве катализатора в реакции многократно), а в качестве высококипящей фракции – целевой продукт. Кристаллический продукт присоединения дифенилфосфинита полностью кристаллизовался при упаривании ацетонитрила при пониженном давлении. Полученный порошок промывали пентаном, затем диэтиловым эфиром, отфильтровывали и сушили при пониженном давлении в течение 6 ч. Трибутилфосфин регенерировали из пентанового и эфирного раствора перегонкой.

**Тетраэтилэтан-1,2-диилфосфонат (1).** Выход 85%, бесцветная жидкость, т. кип. 218°C (1.5 мм рт. ст.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1243 с ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1020 с ( $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.31 т (12Н,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Гц), 1.92–1.99 м (4Н,  $\text{PCH}_2$ ), 4.04–4.17 м (8Н,  $\text{POCH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.5 ( $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 17.9–20.1 м ( $\text{PCH}_2$ ), 61.8 ( $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta_{\text{P}}$  29.4 м. д. Масс-спектр (ESI),  $m/z$ : 303.1126 [ $M + \text{H}$ ] (вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{P}_2$ : 303.1126). Физические константы и спектральные данные совпадают с описанными ранее для этого соединения [38].

**Диметилдиэтилэтан-1,2-диилфосфонат.** Выход 82%, бесцветная жидкость, т. кип. 139°C (1 мм рт. ст.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1241 с ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1018 о. с ( $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.28 т (6Н,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Гц), 1.85–1.99 м (4Н,  $\text{PCH}_2$ ), 3.71 д (6Н,  $\text{POCH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 10.7$  Гц), 3.97–4.13 м (4Н,  $\text{POCH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.5 д ( $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 5.8$  Гц), 18.2 д. д ( $\text{PCH}_2$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 143.8$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 4.4$  Гц), 19.0 д. д ( $\text{PCH}_2$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 143.9$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 4.6$  Гц), 52.7 д ( $\text{POCH}_3$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 6.5$  Гц), 61.1 д ( $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 6.4$  Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 29.4 д ( $^3J_{\text{PP}} = 82.2$  Гц), 32.4 д ( $^3J_{\text{PP}} = 82.2$  Гц). Масс-спектр (ESI),  $m/z$ : 275.0813 [ $M + \text{H}$ ] (вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{O}_6\text{P}_2$ : 275.0813). Физические константы совпадают с описанными ранее для этого соединения [24].

**Диэтил-2-(дифенилфосфорил)этилфосфонат (3).** Выход 92%, белый порошок, т. пл. 112°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1591 сл ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 1437 с ( $\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 1228 с ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1183 с ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1052 с ( $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.27 т (6Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), 1.88–2.05 м (2Н,  $\text{PCH}_2$ ), 2.44–2.55 м (2Н,  $\text{PCH}_2$ ), 4.00–4.10 м (4Н,  $\text{POCH}_2$ ), 7.41–7.55 м (6Н,  $p\text{-ArH} +$

*m*-ArH), 7.69–7.76 (м, 4H, *o*-ArH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.5 д ( $\text{POCH}_2\text{C}\underline{\text{N}}\text{H}_3$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 6.0$  Гц), 17.8 д [ $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\underline{\text{C}}\text{N}$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 141.7$  Гц], 17.8 д д [ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\underline{\text{C}}\text{N}$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 69.8$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 4.5$  Гц], 61.1 д ( $\text{POCH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 6.5$  Гц), 128.9 д (*m*-C<sub>Ar</sub>,  $^3J_{\text{PC}} = 11.5$  Гц), 130.9 д (*o*-C<sub>Ar</sub>,  $^2J_{\text{PC}} = 9.2$  Гц), 131.92 д (*i*-C<sub>Ar</sub>,  $^1J_{\text{PC}} = 98.3$  Гц), 131.94 д (*i*-C<sub>Ar</sub>,  $^1J_{\text{PC}} = 98.1$  Гц), 132.4 д (*p*-C<sub>Ar</sub>,  $^4J_{\text{PC}} = 2.6$  Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 30.3 д ( $^3J_{\text{PP}} = 66.5$  Гц), 32.0 д ( $^3J_{\text{PP}} = 66.5$  Гц). Масс-спектр (ESI), *m/z*: 367.1228 [*M* + H] (вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>: 367.1228). Физические константы и спектральные данные совпадают с описанными ранее для этого соединения [27].

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00047) и субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (№ 4.5888.2017/8.9).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shi F.N., Cunha-Silva L., Mafrá L., Trindade T., Carlos L.D., Almeida Paz F.A., Rocha J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. N 1. P. doi 10.1021/ja074119k 150
- Gaidamauskas E., Parker H., Kashemirov B.A., Holder A.A., Saejueng K., McKenna C.E., Crans D.C. // *J. Inorg. Biochem.* 2009. Vol. 103. N 12. P. 1652. doi 10.1016/j.jinorgbio.2009.09.006
- Dilworth J.R., Parrot S.J. // *Chem. Soc. Rev.* 1998. Vol. 27. N 1. P. 43. doi 10.1039/A827043Z.
- Crist R.M., Reddy P.V., Borhan B. // *Tetrahedron Lett.* 2001. Vol. 42. N 4. P 619. doi 10.1016/S0040-4039(00)02021-9
- Spichal Z., Necas M., Pinkas J. // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44. N 6. P. 2074. doi 10.1021/ic048826f
- Bagnall K.W., Plews N.J., Brown D. // *J. Less-Common Met.* 1983. Vol. 90. N 1. P 29. doi 10.1016/0022-5088(83)90113-3
- Helmdach K., Villinger A., Seidel W.W. // *Organometallics*. 2017. Vol. 36. N 24. P. 4844. doi 10.1021/acs.organomet.7b00747
- Sues P.E., Lough A.J., Morris R.H. // *Inorg. Chem.* 2012. 51. N 17. 9322. doi 10.1021/ic3010147
- White K.M., Giesselbach M., Herbiet R.G.E., Mack A.G. Pat. WO 064703A1 (2012).
- Robertson A.J., Gallivan J.B. Pat. 4855507 (1989). USA.
- Balabanovich A.I. // *Thermochim. Acta* 2004. Vol. 419. N 1–2. P. 31. doi j.tca.2004.01.028
- Ewies E.F. El-Sayed N.F., Boulos L.S. // *J. Chem. Res.* 2016. Vol. 40. N 7. P. 417. doi 10.3184/174751916X14655742365588
- Okamoto Y., Tone T., Sakurai H. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1981. Vol. 54. N 1. P 303. doi 10.1246/bcsj.54.303
- Jansa P., Holy A., Dracinsky M., Baszczynski O., Cesnek M., Janeba Z. // *Green Chem.* 2011. Vol. 13. N 4. P. 882. doi 10.1039/c0gc00509f
- Griffith J.A., McCauley D.J., Barrans R.E., Herlinger A.W. // *Synth. Commun.* 1998. Vol. 28. N 23. P. 4317. doi 10.1080/00397919808004465
- Cao Y., Zhang W., Yang X., Yang J., Zhi H. // *Korean Chem. Eng. Res.* 2014. Vol. 52. N 2. P. 187. doi 10.9713/keer.2014.52.2.187
- Malysheva S.F., Gusarova N.K., Belogorlova N.A., Sutyryna A.O., Litvintsev Y.I., Albanov A.I., Sterkhovera I.V., Artem'ev A.V. // *Synlett.* 2016. Vol. 27. N 17. P. 2451. doi 10.1055/s-0035-1562485
- Liu L., Wang Y., Zeng Z., Xu P., Gao Y., Yin Y., Zhao Y. // *Adv. Synth. Catal.* 2013. Vol. 355. N 4. P. 659. doi 10.1002/adsc.201200853
- Антошин А.Э., Рейхов Ю.Н., Тугушов К.В., Рыбальченко И.В., Таранченко В.Ф., Лермонтов С.А., Малкова А.Н. // *ЖОХ.* 2009. Т. 79. Вып. 10. С. 1618; Antoshin A.E., Reikhov Yu.N., Tugushov K.V., Rybal'chenko I.V., Taranchenko V.F., Lermontov S.A., Malkova A.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. Vol. 79. N. 10. P. 2113. doi 10.1134/S1070363209100065
- Allen A.Jr., Manke D.R., Lin W. // *Tetrahedron Lett.* 2000. Vol. 41. P. 151. doi 10.1016/S0040-4039(99)02042-0
- Khemchyan L.L., Ivanova J.V., Zalesskiy S.S., Ananikov V.P., Beletskaya I.P., Starikova Z.A. // *Adv. Synth. Catal.* 2014. Vol. 356. N 4. P. 771. doi 10.1002/adsc.201400123

22. Stone J.J., Stockland R.A., Reyes J.M., Kovach J., Goodman C.C., Tillman E.S. // *J. Mol. Catal. (A)*. 2005. Vol. 226. N 1. P. 11. doi 10.1016/j.molcata.2004.09.020
23. Хачатрян Р.А., Котикян С.Ю., Хачикян Р.Дж., Паносян Г.А., Мирзаханян Р.А., Инджикян М.Г. // *ЖОХ*. 2003. Т. 73. Вып. 10. С. 1594; Khachatryan R.A., Kotikyan S.Yu., Hachikyan R.Dzh., Panosyan G.A., Mirzakhanyan R.A., Indzhikyan M.G. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2003. Vol. 73. N 10. P 1506. doi 10.1023/B:RU GC.0000016011.48284.9f
24. Пудовик А.Н., Денисова Г.М. // *ЖОХ*. 1953. Т. 23. Вып. 2. С. 263.
25. Cooper R.S., Forest P. Pat. 3035096 (1962). USA.
26. Hirai T., Han L. // *Org. Lett.* 2007. Vol. 9. N 1. P. 53. doi 10.1021/ol0625051
27. Stockland R.A., Taylor R.I., Thompson L.E., Patel P.B. // *Org. Lett.* 2005. Vol. 7. N 5. P. 851 doi 10.1021/ol0474047
28. Saga Y., Han D., Kawaguchi S.-I., Ogawa A., Han L.-B. // *Tetrahedron Lett.* 2015. Vol. 56 N 38. P. 5303. doi 10.1016/j.tetlet.2015.07.077
29. Saga Y., Mino Y., Kawaguchi S.-I., Han D., Ogawa A., Han L.-B. // *Tetrahedron Asym.* 2017. Vol. 28. N 1. P. 84. doi 10.1016/j.tetasy.2016.11.005
30. Salin A.V., Il'in A.V., Shamsutdinova F.G., Fatkhutdinov A.R., Galkin V.I., Islamov D.R., Kataeva O.N. // *Tetrahedron Lett.* 2015 Vol. 56. N 45. P. 6282. doi 10.1016/j.tetlet.2015.09.137
31. Il'in A.V., Fatkhutdinov A.R., Salin A.V. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2016. Vol. 191. N 11–12. P. 1628 doi 10.1080/10426507.2016.1223657
32. Salin A.V., Il'in A.V., Shamsutdinova F.G., Fatkhutdinov A.R., Islamov D.R., Kataeva O.N., Galkin V.I. // *Curr. Org. Synth.* 2016. Vol. 13. N 1. p. 132. doi 10.2174/1570179412999150723154625
33. Salin A.V., Fatkhutdinov A.R., Il'in A.V., Galkin V.I., Shamsutdinova F.G. // *Heteroatom Chem.* 2014. 25 N 3. P. 205. doi 10.1002/hc.21161
34. Trostyanskaya I.G., Beletskaya I.P. // *Tetrahedron.* 2014. Vol. 70 N 15. P. 2556. doi 10.1016/j.tet.2014.02.037
35. Salin A.V., Il'in A.V., Fatkhutdinov R.I., Galkin V.I., Islamov D. R., Kataeva O.N. // *Tetrahedron Lett.* 2018. Vol. 59. N 17. P. 1630. doi 10.1016/j.tetlet.2018.03.040
36. Guo H., Fan Y.C., Sun Z., Wu Y., Kwon O. // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. N 20. P. 10049. doi 10.1021/acs.chemrev.8b00081
37. Janesko B.G., Fisher H.C., Bridle M.J., Montchamp J.-L. // *J. Org. Chem.* 2015. Vol. 80. N 20. P. 10025. doi 10.1021/acs.joc.5b01618
38. Marzano C., Gandin V., Pelli M., Colavito D., Papini G., Lobbia G.G., Giudice E.D., Porchia M., Tisato F., Santini C. // *J. Med. Chem.* 2008. Vol. 51. N 4. P. 798. doi 10.1021/jm701146c

## Tri-*n*-butylphosphine-Catalyzed Phosphonoethylation Reactions of Hydrophosphoryl Compounds

A. V. Ilyin\*, A. A. Antonova, N. G. Khusainova, and V. I. Galkin

Kazan (Volga Region) Federal University, ul. Kremlevskaya 18, Kazan, 420008 Russia

\* e-mail: antonilin.1989@mail.ru

Received April 29, 2019; revised April 29, 2019; accepted May 16, 2019

An efficient method for the synthesis of 1,2-bisphosphoryl compounds based on the addition reaction of hydrophosphoryl derivatives to *O,O*-diethyl vinylphosphonate was developed. The reaction proceeds under mild conditions under catalysis with tri-*n*-butylphosphine and leads to the formation of the corresponding target products with high yield.

**Keywords:** phosphine-catalyzed reactions, bisphosphonates, bisphosphine oxides, phosphonoethylation, hydrophosphoryl compounds, vinylphosphonates