

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ФОСФОРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ВНИЛАЦЕТИЛЕНА

© 2019 г. В. К. Брель*

Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова 28, Москва, 119991 Россия
*e-mail: v_brel@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 августа 2019 г.

После доработки 6 августа 2019 г.

Принято к печати 8 августа 2019 г.

На основе реакции фосфорилированных α -алленовых спиртов с ангидридом метансульфокислоты в присутствии триэтиламина разработан одностадийный способ получения 3-замещенных-2-(диэтилфосфорил)-бут-1-ен-3-инов. Полученные производные винилацетилена представляют интерес в качестве перспективных прекурсоров для создания фосфорорганических гетероциклических молекулярных систем.

Ключевые слова: фосфорорганические соединения, непредельные соединения, винилацетилен

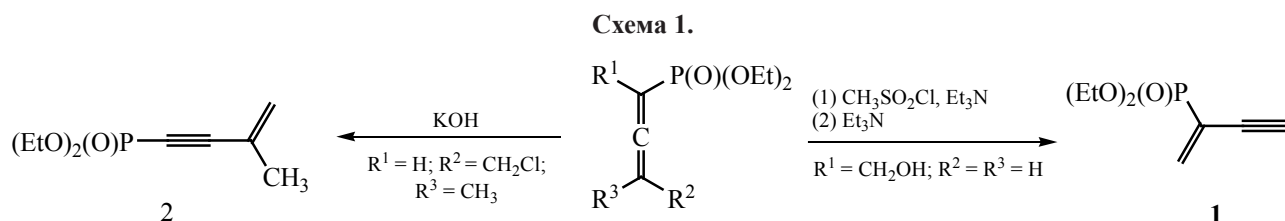
DOI: 10.1134/S0044460X19110088

Интерес к химии соединений фосфора вызван широким практическим применением различных фосфорорганических соединений. Органические производные фосфора давно и хорошо зарекомендовали себя при создании эффективных биологически активных соединений [1–3], негорючих полимерных композиций [4, 5], экстрагентов [6–8], светоизлучающих материалов [9, 10] и металлокомплексных катализаторов [11, 12]. Среди многочисленных фосфорорганических соединений, описанных в литературе, непредельным соединениям уделяется особое внимание. Это связано с тем, что наличие в молекуле электроноакцепторного фосфорсодержащего фрагмента и кратных связей приводит к благоприятным условиям для взаимодействия соединений данного класса с реагентами различной природы, как электрофильными, так и нуклеофильными. В настоящее время фосфорилированные алкины [13–16], алкены [4, 17], 1,2- [18–22] и 1,3-алкадиены [23–26] широко используются при конструировании циклических, ациклических и гетероциклических производных фосфора.

В продолжение ранее начатых исследований в области химии 1,2-, и 1,3-алкадиенов с электроноакцепторными группировками [27, 28] был

разработан удобный способ получения ранее неизвестных фосфорилированных производных винилацетилена. Следует отметить, что фосфорорганические соединения, имеющие в своем составе двойную и тройную связи, т. е. винилацетиленовый фрагмент, мало изучены, хотя потенциально могут представлять интерес в качестве синтонов с большими синтетическими возможностями. В литературе имеются данные о синтезе фосфорилированных производных винилацетилена [29–34], при этом в качестве универсальных исходных соединений могут использоваться функционально замещенные фосфорилированные аллены, которые в результате простых химических трансформаций легко превращаются в различные по строению фосфорсодержащие ениновые системы с расположением фосфорсодержащего фрагмента у *sp*- или *sp*²-гибридизованного атома углерода (схема 1).

Расположение атома фосфора в молекуле кардинально влияет на реакционную способность ениновой системы. В частности, было показано, что реакция [2+4]-циклоприсоединения окисей нитрилов с использованием фосфоната **2** протекает исключительно по двойной связи, а продуктов циклоприсоединения по тройной связи зафиксировано не было [31]. В случае 2-(диэтилфосфо-



рил)-бут-1-ен-3-ина **1**, в аналогичных условиях в реакции циклоприсоединения участвует как двойная, так и тройная связи [34]. Несмотря на простоту и легкость получения фосфоната **1** [34], реакция имеет некоторые недостатки, связанные с трудностью выделения в чистом виде промежуточного мезилата. В связи с его высокой реакционной способностью по отношению к различным нуклеофилам в качестве побочного соединения образуется 3-хлор-1,3-бутадиенилфосфонат, продукт взаимодействия 2-(диэтоксифосфорил)бута-2,3-диен-1-илметансульфоната с солянокислым триэтиламино.

С целью усовершенствования синтеза фосфоната **1** и получения его новых производных были получены 3-замещенные 2-(диэтилфосфорил)бут-1-ен-3-ины с использованием в качестве исходных соединений фосфорилированных α -алленовых спиртов. Синтез алленовых спиртов **9–14** был выполнен в стандартных условиях [30] с использованием в качестве исходных соединений ацетиленовых спиртов, полученных по ранее описанной методике [28] (схема 2).

Полученные фосфонаты **9–14** были выделены в индивидуальном виде с использованием колоноч-

ной хроматографии, охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР спектроскопии и использованы в дальнейшем в качестве исходных соединений. Присутствие в спектрах ЯМР ^1H соединений **9–14** сигналов протонов этоксильных групп и групп, связанных с 1,2-алкадиеновой системой, подтверждает наличие алленового фрагмента. Кроме того, однозначным доказательством строения соединений **9–14** являются данные спектроскопии ЯМР ^{13}C . Известно, что для соединений кумуленового строения характерно присутствие в спектрах ЯМР ^{13}C слабopольных сигналов в области 200 м. д., что указывает на наличие атома углерода $=\text{C}=\text{C}$ [30]. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **9–14** слабopольный сигнал центрального углерода расположен в области 206–210 м. д. в виде дублета с константой спин-спинового взаимодействия с атомом фосфора $J_{\text{CP}} = 5\text{--}6$ Гц.

Поскольку методология синтеза 3-замещенных-2-(диэтилфосфорил)-бут-1-ен-3-инов предполагает получение в качестве промежуточных соединений α -алленовых мезилатов, которые могут реагировать с присутствующими в реакционной массе нуклеофилами, в качестве реагента мезитилирования был использован ангидрид метансуль-

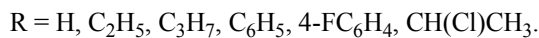
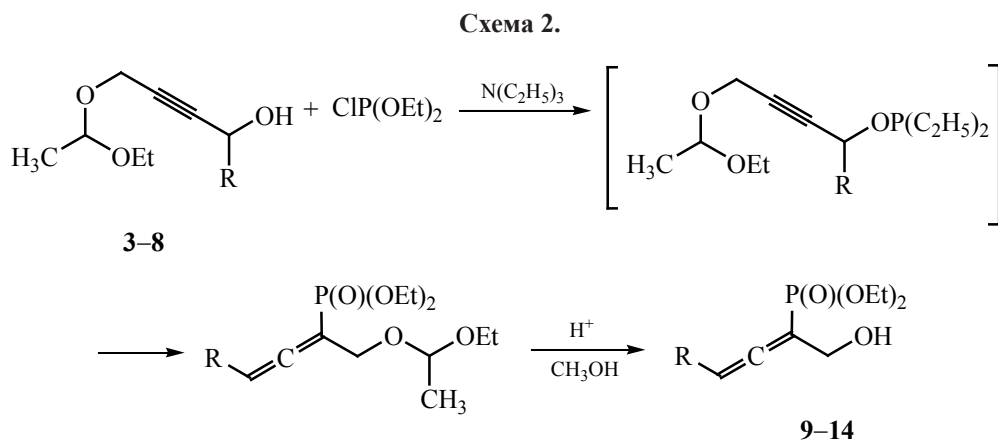
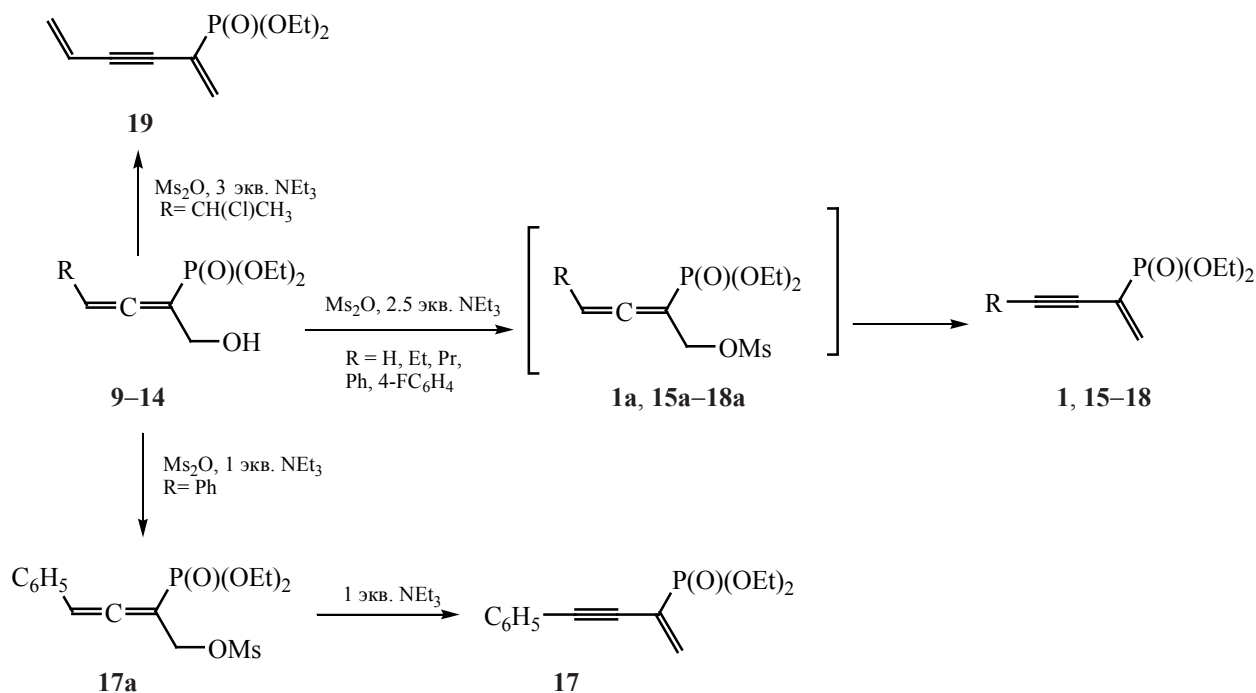


Схема 3.



фокусилаты. Реакцию проводили при комнатной температуре в присутствии 2–2.5 экв. триэтиламина с использованием в качестве растворителя хлористого метилена (схема 3). Очевидно, что взаимодействие спиртов **9–14** с ангидридом метансульфонокислоты протекает через стадию образования мезилатов **1a, 15a–18a**, что было подтверждено на примере взаимодействия спирта **12** с ангидридом метансульфонокислоты в присутствии 1 экв. триэтиламина. 2-(Диэтоксифосфорил)-4-фенилбута-2,3-диен-1-илметансульфонат **17a** был выделен в индивидуальном виде и охарактеризован спектральными методами.

Интересный результат был получен для алленового спирта **14**, в котором заместитель R соответствовал фрагменту CH(Cl)CH_3 . Так, при использовании более 3 экв. триэтиламина при взаимодействии с ангидридом метансульфонокислоты в качестве основного продукта реакции был получен фосфонат **19**, имеющий в своем составе две двойные и одну тройную связи.

Все синтезированные соединения **1, 15–19** были выделены в индивидуальном виде, строение их было установлено методами ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР спектроскопии, а состав с использованием

элементного анализа. В спектрах ЯМР ^1H присутствуют сигналы, указывающие на наличие этоксильных групп и соответствующих заместителей расположенных у тройной связи. На наличие винилфосфонатного фрагмента в соединениях **15–18** указывают дублетные сигналы протонов в области 6.1–6.5 м. д. с КССВ с атомом фосфора $J_{\text{HP}} = 44\text{--}48$ Гц (*транс*) и $J_{\text{HP}} = 20$ Гц (*цис*). В случае соединения **19** в спектрах дополнительно присутствуют два дублетных и один триплетный сигналы протонов винильной группы в области 5.54 ($J_{\text{HH}} = 12.0$ Гц), 5.68 ($J_{\text{HH}} = 16.0$ Гц) и 5.91 м. д. ($J_{\text{HH}} = 12.0, 16.0, J_{\text{HP}} = 4.0$ Гц). Поскольку в результате 1,4-отщепления молекулы метансульфонокислоты в α -алленовых мезилатах происходит кардинальное изменение углеродного скелета молекулы, наиболее информативными являются спектры ЯМР ^{13}C . На наличие винулацетиленового фрагмента в соединениях **1, 15–19** указывает присутствие сигналов двух sp -гибридизованных атомов углерода в области 75–84 и 92–96 м. д. с КССВ около 10 Гц и двух sp^2 -гибридизованных атомов углерода с химическими сдвигами δ 122–123 ($J_{\text{CP}} = 186.0$ Гц) и 137–138 м. д. ($J_{\text{CP}} = 7.0$ Гц).

Таким образом, на основе доступных фосфорилированных α -алленовых спиртов разработан

удобный способ получения ранее неизвестных 3-замещенных 2-(диэтилфосфорил)-бут-1-ен-3-инов, которые могут найти применение в качестве прекурсоров для создания фосфорорганических гетероциклов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AV-400 в растворах CDCl_3 при использовании сигнала остаточных протонов дейтерированного растворителя в качестве внутреннего эталона (^1H , ^{13}C) и 85%-ной H_3PO_4 (^{31}P) в качестве внешнего стандарта. Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали в режиме JMODECHO, сигналы атомов углерода с четным и нечетным числом протонов имеют противоположную полярность. Контроль за протеканием реакций осуществляли методом ТСХ на пластинах Alumina TLC Plates w/UV254. Хроматографическую очистку веществ проводили на силикагеле Macherey-Nagel (MN Kieselgel 60, 70–230 mesh).

Общая методика получения соединений 9–14. К раствору смеси соответствующего ацетиленового спирта **3–8** (0.01 моль) и триэтиламина (0.015 моль) в 100 мл абс. диэтилового эфира при температуре -20 – -25°C прибавляли раствор 0.01 моль диэтилхлорфосфита в 10 мл абс. диэтилового эфира. Реакционную массу перемешивали 1 ч, затем температуру медленно доводили до комнатной и перемешивали еще 4 ч. Смесь фильтровали и оставляли на 12 ч. После удаления растворителя добавляли 15 мл метилового спирта, 2–3 капли соляной кислоты (до кислой реакции на лакмус) и оставляли на 30 мин. После удаления растворителя в вакууме остаток хроматографировали на силикагеле, используя в качестве элюента смесь растворителей CHCl_3 – MeOH , 10:07.

2-(Диэтоксифосфорил)бута-2,3-диен-1-ол (9). Выход 1.55 г (75%), бесцветная вязкая идкость. Спектральные характеристики идентичны описанным ранее [32].

2-(Диэтоксифосфорил)гекса-2,3-диен-1-ол (10). Выход 1.83 г (78%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.0 т (3H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 1.26 т (6H, OCH_2CH_3 , $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 2.07 д. к (2H, CH_2 , $J_{\text{HH}} = 7.0$, $J_{\text{HP}} = 7.5$ Гц), 3.74 уш. с (1H, OH), 3.98–4.09 м (4H, POCH_2), 4.16 д (2H, CH_2OH ,

$J_{\text{HP}} = 12.2$ Гц), 5.47–5.58 м (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.12 д (CH_3 , $J_{\text{CP}} = 3.0$ Гц), 16.12 д (OCH_2CH_3 , $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 16.15 д (OCH_2CH_3 , $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 20.91 д (CH_2 , $J_{\text{CP}} = 7.0$ Гц), 60.78 д (CH_2OH , $J_{\text{CP}} = 16.0$ Гц), 62.35 д (OCH_2CH_3 , $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 62.39 д (OCH_2CH_3 , $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 95.11 д (CP, $J_{\text{CP}} = 187.0$ Гц), 96.72 д (=CH, $J_{\text{CP}} = 15.0$ Гц), 207.77 д (=C=, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 17.2 м. д. Найдено, %: C 51.17; H 8.09; P 13.17. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: C 51.28; H 8.18; P 13.22.

2-(Диэтоксифосфорил)гепта-2,3-диен-1-ол (11). Выход 1.81 г (73%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.9 т (3H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 1.28 т (6H, OCH_2CH_3 , $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 1.42 м (2H, CH_2), 2.06 д. т (2H, CH_2 , $J_{\text{HH}} = 8.0$, $J_{\text{HP}} = 8.0$ Гц), 3.47 уш. с (1H, OH), 4.0–4.23 м (4H, POCH_2), 4.21 д. д (2H, CH_2OH , $J_{\text{HH}} = 4.0$, $J_{\text{HP}} = 12.2$ Гц), 5.42–5.48 м (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.49 (CH_3), 16.19 д (OCH_2CH_3 , $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 22.16 д (CH_2 , $J_{\text{CP}} = 8.0$ Гц), 29.73 д (CH_2 , $J_{\text{CP}} = 2.0$ Гц), 61.10 д (CH_2OH , $J_{\text{CP}} = 16.0$ Гц), 62.46 д (OCH_2CH_3 , $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 62.51 д (OCH_2CH_3 , $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 93.8 д (=CH, $J_{\text{CP}} = 16.0$ Гц), 94.17 д (CP, $J_{\text{CP}} = 188.0$ Гц), 207.03 д (=C=, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 17.25 м. д. Найдено, %: C 53.16; H 8.58; P 12.40. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: C 53.22; H 8.53; P 12.48.

2-(Диэтоксифосфорил)-4-фенилбута-2,3-диен-1-ол (12). Выход 1.92 г (68%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.27 т (3H, OCH_2CH_3 , $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 1.34 т (3H, OCH_2CH_3 , $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 3.32 уш. с (1H, OH), 4.07–4.16 м (2H, POCH_2), 4.18 д. к (2H, POCH_2 , $J_{\text{HH}} = 8.0$, $J_{\text{HP}} = 8.0$ Гц), 4.42 д (2H, CH_2OH , $J_{\text{HP}} = 16.0$ Гц), 6.41 д (1H, =CH, $J_{\text{HP}} = 12.0$ Гц), 7.24–7.35 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.23 д (OCH_2CH_3 , $J_{\text{CP}} = 3.0$ Гц), 16.29 д (OCH_2CH_3 , $J_{\text{CP}} = 3.0$ Гц), 61.25 д (CH_2OH , $J_{\text{CP}} = 7.0$ Гц), 62.92 д (OCH_2CH_3 , $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 97.2 д (=CH, $J_{\text{CP}} = 15.0$ Гц), 98.75 д (CP, $J_{\text{CP}} = 186.0$ Гц), 127.24 д (C_{Ph} , $J_{\text{CP}} = 2.0$ Гц), 127.99 (C_{Ph}), 128.887 д (C_{Ph} , $J_{\text{CP}} = 1.0$ Гц), 131.75 д (C_{Ph} , $J_{\text{CP}} = 8.0$ Гц), 209.98 д (=C=, $J_{\text{CP}} = 4.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 15.4 м. д. Найдено, %: C 59.50; H 6.70; P 10.88. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: C 59.57; H 6.79; P 10.97.

2-(Диэтоксифосфорил)-4-(4-фторфенил)-бута-2,3-диен-1-ол (13). Выход 2.00 г (70%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.23 т (3H, OCH_2CH_3 , $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 1.31 т (3H, OCH_2CH_3 ,

$J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 3.30 уш. с (1Н, ОН), 4.02–4.11 м (2Н, РОСН₂), 4.12 д. к (2Н, РОСН₂, $J_{\text{HH}} = 8.0$, $J_{\text{HP}} = 8.0$ Гц), 4.37 д. д (2Н, СН₂ОН, $J_{\text{HP}} = 12.0$, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Гц), 6.46 д. т (1Н, =СН, $J_{\text{HH}} = 4.0$, $J_{\text{HP}} = 12.0$ Гц), 6.97–7.01 м (2Н, С₆Н₄Ф), 7.23–7.27 м (2Н, С₆Н₄Ф). Спектр ЯМР ¹³С, δ_{C} , м. д.: 16.23 д (ОСН₂СН₃, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 16.24 д (ОСН₂СН₃, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 60.95 д (СН₂ОН, $J_{\text{CP}} = 8.0$ Гц), 62.89 д (ОСН₂СН₃, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 96.39 д (=СН, $J_{\text{CP}} = 16.0$ Гц), 99.23 д (=СР, $J_{\text{CP}} = 185.0$ Гц), 115.78 д (С_{Аг}, $J_{\text{CP}} = 21.0$ Гц), 127.80 д. д (С_{Аг}, $J_{\text{CP}} = 3.0$, $J_{\text{CF}} = 8.0$ Гц), 128.78 д. д (С_{Аг}, $J_{\text{CP}} = 2.0$, $J_{\text{CF}} = 8.0$ Гц), 162.39 д. д (С_Ф, $J_{\text{CP}} = 1.0$, $J_{\text{CF}} = 249.0$ Гц), 208.91 д (=С=, $J_{\text{CP}} = 5.0$, $J_{\text{CF}} = 1.0$ Гц). Спектр ЯМР ³¹Р: δ_{P} 15.2 м. д. Найдено, %: С 56.12; Н 6.17; Р 10.39. С₁₄Н₁₈FO₄Р. Вычислено, %: С 56.00; Н 6.04; Р 10.32.

2-(Диэтоксифосфорил)-5-хлоргекса-2,3-диен-1-ол (14). Выход 1.69 г (63%, смесь диастереомеров), желтое масло. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.32 т (3Н, ОСН₂СН₃, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 1.34 т (3Н, ОСН₂СН₃, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 1.64 т (3Н, СН₃, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Гц), 3.45 уш. с (1Н, ОН), 4.11–4.16 м (4Н, РОСН₂), 4.28 д (2Н, СН₂ОН, $J_{\text{HP}} = 16.0$ Гц), 4.60–4.67 м (1Н, СНСl), 5.72–5.78 м (1Н, =СН). Спектр ЯМР ¹³С, δ_{C} , м. д.: 15.91 д (ОСН₂СН₃, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 15.96 д (ОСН₂СН₃, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 24.36 д (СН₃, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Гц), 24.71 д (СН₃, $J_{\text{CP}} = 1.0$ Гц), 52.87 д (СНСl, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 53.22 д (СНСl, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 59.98 д (СН₂ОН, $J_{\text{CP}} = 9.0$ Гц), 60.5 д (СН₂ОН, $J_{\text{CP}} = 8.0$ Гц), 62.63 д (ОСН₂СН₃, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 62.65 д (ОСН₂СН₃, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 98.32 д ($J_{\text{CP}} = 14.0$ Гц), 98.33 д ($J_{\text{CP}} = 183.0$ Гц), 98.39 д ($J_{\text{CP}} = 16.0$ Гц), 98.63 д ($J_{\text{CP}} = 184.0$ Гц), 206.03 д (=С=, $J_{\text{CP}} = 5.0$ Гц), 206.09 д (=С=, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц). Спектр ЯМР ³¹Р: δ_{P} 14.85 м. д. Найдено, %: С 44.79; Н 6.82; Р 11.32. С₁₀Н₁₈ClO₄Р. Вычислено, %: С 44.71; Н 6.75; Р 11.53.

Общая методика получения соединений 1, 15–19. К раствору смеси соответствующего алленового спирта **9–13** (0.005 моль) в 10 мл хлористого метилена при комнатной температуре при перемешивании прибавляли раствор 0.01 моль триэтиламина (0.015 моль в случае алленового спирта **14**). Реакционную массу перемешивали до исчезновения исходного соединения (контроль с помощью ТСХ) около 1 ч, затем промывали водой. Отделяли органический слой, отгоняли раствори-

тель. Остаток хроматографировали на силикагеле, используя в качестве элюента смесь растворителей СНСl₃–МеОН, 10:0.2.

2-(Диэтоксифосфорил)бут-2-ен-4-ин (1). Выход 0.69 г (70%), бесцветная жидкость. Спектральные характеристики идентичны описанным ранее [34].

2-(Диэтоксифосфорил)гекс-2-ен-4-ин (15). Выход 0.76 г (70%), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.49 т (3Н, СН₃, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 1.32 т (6Н, ОСН₂СН₃, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 2.32 д. к (2Н, СН₂, $J_{\text{HH}} = 8.0$, $J_{\text{HP}} = 4.0$ Гц), 4.03–4.14 м (4Н, РОСН₂), 6.14 д (1Н, НС=СНР, $J_{\text{HP}} = 48.0$ Гц, *транс*), 6.30 д (1Н, НС=СНР, $J_{\text{HP}} = 20.0$ Гц, *цис*). Спектр ЯМР ¹³С, δ_{C} , м. д.: 13.15 д (СН₂, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Гц), 13.46 д (СН₃, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Гц), 16.24 д (ОСН₂СН₃, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 62.68 д (ОСН₂СН₃, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 75.29 д (С≡, $J_{\text{CP}} = 11.0$ Гц), 96.71 д (С≡, $J_{\text{CP}} = 8.0$ Гц), 122.98 д (=СР, $J_{\text{CP}} = 186.0$ Гц), 137.38 д (=СН₂, $J_{\text{CP}} = 7.0$ Гц). Спектр ЯМР ³¹Р: δ_{P} 13.4 м. д. Найдено, %: С 55.68; Н 7.83; Р 14.18. С₁₀Н₁₇О₃Р. Вычислено, %: С 55.55; Н 7.93; Р 14.33.

2-(Диэтоксифосфорил)гепт-2-ен-4-ин (16). Выход 0.9 г (79%), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 0.97 т (3Н, СН₃, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 1.32 т (6Н, ОСН₂СН₃, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 1.54 м (2Н, СН₂), 2.29 д. т (2Н, СН₂, $J_{\text{HH}} = 4.0$, $J_{\text{HP}} = 4.0$ Гц), 4.04–4.17 м (4Н, РОСН₂), 6.14 д (1Н, НС=СР, $J_{\text{HP}} = 44.0$ Гц, *транс*), 6.31 д (1Н, НС=СР, $J_{\text{HP}} = 20.0$ Гц, *цис*). Спектр ЯМР ¹³С, δ_{C} , м. д.: 13.37 (СН₃), 16.24 д (СН₃, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 21.20 д (СН₂, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Гц), 21.83 д (СН₂, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Гц), 62.66 д (ОСН₂СН₃, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 76.09 д (С≡, $J_{\text{CP}} = 11.0$ Гц), 95.44 д (С≡, $J_{\text{CP}} = 8.0$ Гц), 123.06 д (=СР, $J_{\text{CP}} = 186.0$ Гц), 137.32 д (=СН₂, $J_{\text{CP}} = 7.0$ Гц). Спектр ЯМР ³¹Р: δ_{P} 13.5 м. д. Найдено, %: С 57.59; Н 8.25; Р 13.19. С₁₁Н₁₉О₃Р. Вычислено, %: С 57.38; Н 8.32; Р 13.45.

2-(Диэтоксифосфорил)-4-фенил-бут-2-ен-4-ин (17). Выход 1.0 г (76%), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.35 т (6Н, ОСН₂СН₃, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 4.13–4.20 м (4Н, РОСН₂), 6.31 д (1Н, НС=СР, $J_{\text{HP}} = 44.0$ Гц, *транс*), 6.46 д (1Н, НС=СР, $J_{\text{HP}} = 20.0$ Гц, *цис*), 7.29–7.31 м (3Н, С₆Н₅), 7.42–7.44 м (2Н, С₆Н₅). Спектр ЯМР ¹³С, δ_{C} , м. д.: 16.32 д (СН₃, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 62.89 д (РОСН₂, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Гц), 84.53 д (С≡, $J_{\text{CP}} = 10.0$ Гц), 93.81 д (С≡, $J_{\text{CP}} = 11.0$ Гц), 122.35 д (С_{PH}, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Гц), 122.76

д (=СР, $J_{\text{СР}} = 186.0$ Гц), 128.37 (C_{Ph}), 128.87 (C_{Ph}), 131.63 д (C_{Ph} , $J_{\text{СР}} = 3.0$ Гц), 138.40 д (=СН₂, $J_{\text{СР}} = 7.0$ Гц). Спектр ЯМР ³¹Р: δ_{P} 12.6 м. д. Найдено, %: С 63.60 Н 6.38; Р 11.77. С₁₄Н₁₇О₃Р. Вычислено, %: С 63.63; Н 6.48; Р 11.72.

2-(Диэтоксифосфорил)-4-(4-фторфенил)бут-2-ен-4-ин (18). Выход 0.97 г (69%), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.41 т (6Н, ОСН₂СН₃, $J_{\text{НН}} = 8.0$ Гц), 4.13–4.27 м (4Н, РОСН₂), 6.35 д (1Н, НС=СР, $J_{\text{НР}} = 44.0$ Гц, *транс*), 6.50 д (1Н, НС=СР, $J_{\text{НР}} = 20.0$ Гц, *цис*), 7.03–7.07 м (2Н, С₆Н₄Ф), 7.45–7.48 м (2Н, С₆Н₄Ф). Спектр ЯМР ¹³С, δ_{C} , м. д.: 16.30 д (СН₃, $J_{\text{СР}} = 7.0$ Гц), 62.62 д (РОСН₂, $J_{\text{СР}} = 6.0$ Гц), 84.31 д. д (С≡, $J_{\text{СР}} = 11.0$, $J_{\text{CF}} = 1.0$ Гц), 92.62 д (С≡, $J_{\text{СР}} = 9.0$ Гц), 115.65 д (С_{Ar}, $J_{\text{CF}} = 22.0$ Гц), 118.50 д. д (С_{Ar}, $J_{\text{СР}} = 3.0$, $J_{\text{CF}} = 3.0$ Гц), 122.81 д (=СР, $J_{\text{СР}} = 186.0$ Гц), 133.56 д. д (С_{Ar}, $J_{\text{СР}} = 2.0$, $J_{\text{CF}} = 8.0$ Гц), 138.17 д (=СН₂, $J_{\text{СР}} = 7.0$ Гц), 162.74 д (CF, $J_{\text{CF}} = 250.0$ Гц). Спектр ЯМР ³¹Р: δ_{P} 12.6 м. д. Найдено, %: С 58.69; Н 5.78; Р 10.69. С₁₄Н₁₆FO₃Р. Вычислено, %: С 59.58; Н 5.71; Р 10.97.

2-(Диэтоксифосфорил)-4-фенил-бута-2,3-диен-1-илметансульфонат (17а). Соединение **17а** получено аналогично соединениям **1**, **15–19**, но с использованием 1 экв. триэтиламина. Выход 0.39 г (89%), желтое масло. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.28 т (3Н, ОСН₂СН₃, $J_{\text{НН}} = 8.0$ Гц), 1.33 т (3Н, ОСН₂СН₃, $J_{\text{НН}} = 8.0$ Гц), 3.06 с (3Н, СН₃S), 4.05–4.21 м (4Н, ОСН₂), 4.18 д. к (2Н, РОСН₂, $J_{\text{НН}} = 8.0$, $J_{\text{НР}} = 8.0$ Гц), 4.94 д (2Н, ССН₂ОМs, $J_{\text{НР}} = 12.0$ Гц), 6.63 д (1Н, =СН, $J_{\text{НР}} = 12.0$ Гц), 7.25–7.36 м (5Н, С₆Н₅). Спектр ЯМР ¹³С, δ_{C} , м. д.: 16.31 д (ОСН₂СН₃, $J_{\text{СР}} = 3.0$ Гц), 16.32 д (ОСН₂СН₃, $J_{\text{СР}} = 3.0$ Гц), 61.41 д (СН₂ОН, $J_{\text{СР}} = 7.0$ Гц), 62.45 д (ОСН₂СН₃, $J_{\text{СР}} = 6.0$ Гц), 98.8 д (=СН, $J_{\text{СР}} = 15.0$ Гц), 98.84 д (СР, $J_{\text{СР}} = 186.0$ Гц), 127.27 д (С_{Ph}, $J_{\text{СР}} = 2.0$ Гц), 127.99 (С_{Ph}), 128.90 д (С_{Ph}, $J_{\text{СР}} = 1.0$ Гц), 131.78 д (С_{Ph}, $J_{\text{СР}} = 8.0$ Гц), 210.01 д (=С=, $J_{\text{СР}} = 4.0$ Гц). Спектр ЯМР ³¹Р: δ_{P} 12.5 м. д. Найдено, %: С 49.86; Н 5.84; Р 8.52. С₁₅Н₂₁О₆PS. Вычислено, %: С 49.99 Н 5.87; Р 8.60.

2-(Диэтоксифосфорил)гекса-2,6-диен-4-ин (19). Выход 0.7 г (73%), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.33 т (6Н, ОСН₂СН₃, $J_{\text{НН}} = 8.0$ Гц), 4.05–4.19 м (4Н, РОСН₂), 5.54 д (1Н, =СН, $J_{\text{НН}} = 12.0$ Гц), 5.68 д (1Н, =СН, $J_{\text{НН}} =$

16.0 Гц), 5.91 т. д (1Н, =СН, $J_{\text{НН}} = 12.0$, $J_{\text{НН}} = 16.0$, $J_{\text{НР}} = 4.0$ Гц), 6.24 д (1Н, НС=СР, $J_{\text{НР}} = 48.0$ Гц, *транс*), 6.41 д (1Н, НС=СР, $J_{\text{НР}} = 20.0$ Гц, *цис*). Спектр ЯМР ¹³С, δ_{C} , м. д.: 16.24 д (СН₃, $J_{\text{СР}} = 7.0$ Гц), 62.85 д (РОСН₂, $J_{\text{СР}} = 5.0$ Гц), 84.95 д (С≡, $J_{\text{СР}} = 10.0$ Гц), 92.41 д (С≡, $J_{\text{СР}} = 10.0$ Гц), 116.61 д (СН=, $J_{\text{СР}} = 3.0$ Гц), 122.24 д (=СР, $J_{\text{СР}} = 186.0$ Гц), 128.24 д (=СН₂, $J_{\text{СР}} = 3.0$ Гц), 138.54 д (=СН₂, $J_{\text{СР}} = 7.0$ Гц), Спектр ЯМР ³¹Р: δ_{P} 12.59 м. д. Найдено, %: С 56.18; Н 7.09; Р 14.42. С₁₀Н₁₅О₃Р. Вычислено, %: С 56.07; Н 7.06; Р 14.46.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00073). Регистрация спектров ЯМР проведена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corbridge D.E.C. // Phosphorus. Chemistry, biochemistry, and technology. New York: CRC Press, 2013.
2. Horsman G.P., Zechel D.L. // Chem. Rev. 2017. Vol. 117. P. 5704. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00536
3. De Clercq E.D., Holy A. // Nat. Rev. Drug Discov. 2005. Vol. 4. 928. doi 10.138/nrd1877
4. Bhojate S., Ionescu M., Kahol P.K. // Ind. Crop. Prod. 2018. Vol. 123. P. 480. doi 10.1016/j.indcrop.2018.07.025
5. Машиляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репкин В.Ю. // Органические покрытия пониженной горючести. Л.: Химия, Ленингр. отд., 1989.
6. Turanov A.N., Karandashev V.K. // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. Vol. 35. P. 104. doi 10.1080/07366299.2017.1288044
7. Rao L., Xia Y., Rapko B.R., Martin P.F. // Solvent Extr. Ion Exch. 1998. Vol. 16. P. 913. doi 10.1080/07366299808934560

8. *Atanassova M., Kurteva V.* // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 11303. doi 10.1039/c5ra22306g
9. *Berezin A.S., Samsonenko D.G., Brel V.K., Artem'ev A.V.* // Dalton Transactions. 2018. Vol. 47. P. 7306. doi 10.1039/C8DT01041b
10. *Baranov A.Y., Rakhmanova M.I., Samsonenko D.G., Malysheva S.F., Belogorlova N.F., Bagryanskaya I.Y., Fedin V.P., Artem'ev A.V.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. Vol. 494. P. 78. doi 10.1016/j.ica.2019.05.015
11. *Nava P., Clavier H., Gimbert Y., Giordano L., Buono G., Humbel S.* // ChemCatChem. 2015. Vol. 7. P. 3848. doi 10.1002/cctc.21500809
12. *Shaikh T.M., Weng C., Hong F.* // Coord. Chem. Rev. 2012. Vol. 256. P. 771. doi 10.1016/j.ccr.2011.11.007
13. *Krylov A.S., Kaskevich K.I., Erkhitueva E.B., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V.* // Tetrahedron Lett. 2018. Vol. 59. P. 4326. doi 10.1016/j.tetlet.2018.10.052
14. *Wanat P., Walczak S., Wojtczak B.A., Nowakowska M., Jemielity J., Kowalska J.* // Org. Lett. 2015. Vol. 17. P. 3062. doi 10.1021/acs.orglett.5b01346
15. *Егорова А.В., Свинцицкая Н.И., Догадина А.В.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. С. 1796; *Egorova A.V., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 11. P. 2276. doi 10.1134/S1070363218110063
16. *Egorova A.V., Viktorov N.B., Starova G.L., Svintsitskaya N.I., Garabadziu A.V., Dogadina A.V.* // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58. P. 2997. doi 10.1016/j.tetlet.2017.06.062
17. *Chalyk B.A., Sosedko A.S., Volochnyuk D.M., Tolmachev A.A., Gavrilenko K.S., Liashuk O.S., Grygorenko O.O.* // Org. Biomol. Chem. 2018. Vol. 16. P. 9152. doi 10.1039/c80b02257g
18. *Bai T., Yang Y., Janes T., Song D., Guo Z.* // Tetrahedron. 2017. Vol. 73. P. 5784. doi 10.1016/j.tet.2017.08.021
19. *Evans P.A., Negru D.E., Shang D.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 54. P. 4768. doi 10.1002/anie.201410857
20. *Kumara Swamy K.C., Phani P.M., Anitha M., Gangadhararao G.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2018. Vol. 193. P. 81. doi 10.1080/10426507.2017.1417302
21. *Gangadhararao G., Kotikalapudi R., Reddy M.N., Kumara Swamy K.C.* // Beilstein J. Org. Chem. 2014. Vol. 10. P. 996. doi 10.3762/bjoc.10.99
22. *Enchev D.D.* // Heteroatom Chem. 2005. Vol. 16. P. 156. doi 10.1002/hc.20083
23. *Minami T., Chikugo T., Hananoto T.* // J. Org. Chem. 1986. Vol. 51. P. 2210. doi 10.1021/jo00362a010
24. *Darliny S.D., Subramanian N.* // J. Org. Chem. 1975. Vol. 40. P. 2851. doi 10.1021/jo00907a040
25. *Monbalin J.-Ch., Marchand-Brynaert J.* // Synthesis. 2009. P. 1876. doi 10.1055/s-0028-1088056
26. *Claibourne E., Griffin C., Daniewski W.* // J. Org. Chem. 1970. Vol. 35. P. 1691. doi 10.1021/jo00830a102
27. *Brel V.K.* // Synthesis. 2005. P. 1245. doi 10.1055/s-2005-861859
28. *Brel V.K.* // Synthesis. 2007. P. 2674. doi 10.1055/s-2007-983837
29. *Moglie Y., Mascaró E., Gutierrez V., Alonso F., Radivoy G.* // J. Org. Chem. 2016. Vol. 81. P. 51813. doi 10.1021/acs.joc.5b02528
30. *Brel V.K., Belsky V.K., Stash A.I., Zavodnik V.E., Stang P.J.* // Org. Biomol. Chem. 2003. Vol. 1. P. 4220. doi 10.1039/B309684J
31. *Брель В.К.* // ХГС. 2012. Т. 48. С. 977; *Brel V.K.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2012. Vol. 48. P. 907. doi 10.1007/s10593-012-1075-2
32. *Zhang Y., Zhang Y., Xiao J., Peng Z., Dong W., An D.* // Eur. J. Org. Chem. 2015. P. 7806. doi 10.1002/ejoc.201501092
33. *Huang X., Zhang Ch., Lu X.* // Synthesis. 1995. P. 769. doi 10.1055/s-1995-4000
34. *Brel V.K.* // Mendeleev Commun. Vol. 28. 2018. P. 653. doi 10.1016/j.mencom.2018.11.031

One-Step Synthesis of Phosphorylated Vinylacetylene Derivatives

V. K. Brel*

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia
e-mail: v_brel@mail.ru

Received August 6, 2019; revised August 6, 2019; accepted August 8, 2019

A one-step method for the preparation of 3-substituted 2-(diethylphosphoryl)but-1-en-3-yne was developed based on the reaction of phosphorylated α -allene alcohols with methanesulfonic anhydride in the presence of triethylamine. The obtained vinylacetylene derivatives are of interest as promising precursors for the creation of organophosphorus heterocyclic compounds.

Keywords: organophosphorus compounds, unsaturated compounds, vinylacetylene