

РЕАКЦИИ 2-ФОСФОНЭТИНИЛИРОВАННЫХ 2-(АРИЛАМИНО)МАЛОНАТОВ С ОСНОВАНИЯМИ

© 2019 г. А. В. Егорова^{a, b}, Н. Б. Викторова^a, Г. Л. Старова^c, А. В. Догадина^{a, *}

^a Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: dog_alla@mail.ru

^b Научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

^c Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Поступило в Редакцию 15 мая 2019 г.

После доработки 15 мая 2019 г.

Принято к печати 21 мая 2019 г.

Реакция диалкил-2-[(диалкоксифосфорил)этинил]-2-(ариламино)малонатов с основаниями (CH_3COOK , *tert*-BuOK) может служить методом получения оригинальных дифосфонированных 2,3-дигидро-1*H*-пирролов и 4-фосфонированных 1-азабута-1,3-диенов. Предложена вероятная схема образования полученных новых соединений.

Ключевые слова: хлорэтинфосфонаты, аминомалонаты, фосфонирование

DOI: 10.1134/S0044460X19090063

В результате систематических исследований реакционной активности хлорэтинфосфонатов показано, что их реакции с моно- и полигетеронуклеофильными реагентами являются удобным подходом к синтезу разнообразных классов фосфорсодержащих соединений, таких как амидины, амиды [1–4], формазаны [5], тиазолотриазолы [6], тиазолотетразолы [7–9], оксазолины [9, 10], имидазотиазолы [11–14], тиазолотиадиазолы [15], имидазопиридины [16], пирролы [17].

Недавно нами было установлено, что диалкил-2-[(диалкоксифосфорил)этинил]-2-(ариламино)малонаты, полученные реакцией хлорэтинфосфонатов с 2-(ариламино)малонатами [18], при действии кислот Льюиса ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) претерпевают

циклизацию с образованием фосфонированных индолов (схема 1) [19, 20].

Опираясь на предположение, что действие оснований на 2-[(2-ариламино)этинил]фосфонаты может привести к образованию соединений азириновой структуры, мы провели исследования реакции последних с основаниями. В качестве оснований в работе были использованы как низкоосновные (CH_3COOK , KSCN), так и высокоосновные [CH_3ONa , $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$, DIPEA] нуклеофилы. В качестве растворителей были выбраны метиловый, этиловый, изопропиловый спирты и тетрагидрофуран. Эксперименты проводили при различных сочетаниях растворителей и оснований. Установлено, что для достижения полной

Схема 1.

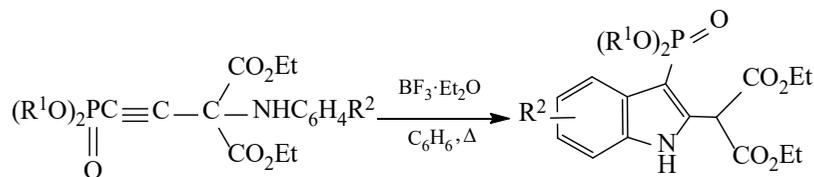
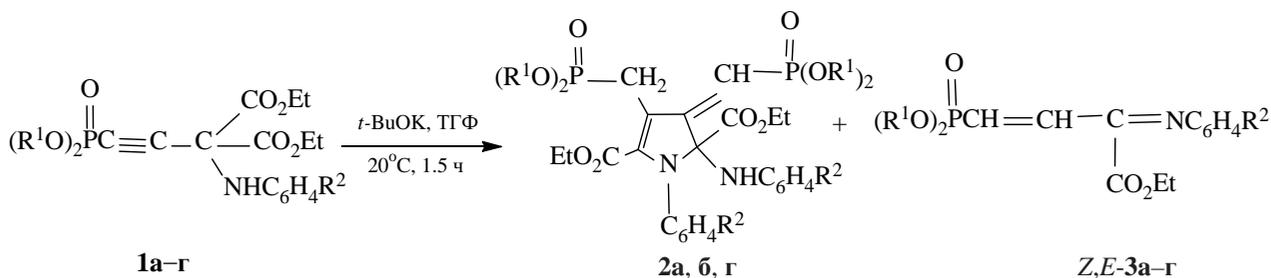


Схема 2.



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = 4\text{-Br}$ (**а**); $\text{R}^1 = \text{Et}, \text{R}^2 = 4\text{-Me}$ (**б**); 4-OMe (**в**); 4-Cl (**г**).

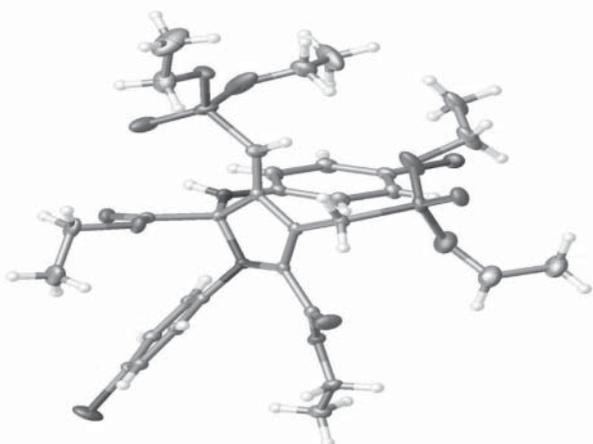
конверсии этилфосфонатов требуется избыток основания.

В качестве модельной была выбрана реакция с этиламиноацетатом **1г**. Наиболее результативными оказались реакции с *tert*-бутилатом калия в абсолютном спирте (MeOH, EtOH, *i*-PrOH) и тетрагидрофуране или с ацетатом калия в ацетонитриле или изопропиловом спирте. Эти эксперименты привели к более селективному протеканию реакции. Добавление 50 мол% *tert*-бутилата калия привело к частичной конверсии. В спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси, помимо сигнала исходного хлорэтилфосфоната, наблюдались два слабоинтенсивных сигнала с $\delta_{\text{р}}$ 13 и 15 м. д., а также и сигналы равной интенсивности с $\delta_{\text{р}}$ 16 и 25 м. д. Увеличение количества *tert*-бутилата калия (до 100–150 мол%) привело к полной конверсии исходного этилфосфоната **1г**. При этом в спектре ЯМР ^{31}P незначительно увеличивалась интенсивность сигналов с $\delta_{\text{р}}$ 16 и 25 м. д. (1:1). В качестве основного продукта реакции был выделен дигидропиррол **2г**, в молекуле которого присутствуют две фосфонатных группы, и небольшое количество смесевых фракций изомеров азидазенов **3г**. Аналогично были получены дигидропирролы **2а–в** (схема 2). Дигидропирролы **2а, б, г** были выделены в индивидуальном виде. Дигидропиррол **2в** не удалось выделить в чистом виде, его спектральные данные аналогичны таковым для пирролов **2а, б, г**.

Строение полученных фосфонилированных пирролов доказано с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N . Так, в спектре ЯМР ^1H дигидропиррола **2г** в сильном поле представлены четыре триплетных сигнала метильных групп этоксили-

ного фрагмента у атомов фосфора при 0.99, 1.03, 1.10, 1.25 м. д. с константой $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц и два триплет CH₂-групп карбоксильных фрагментов при 1.26 и 1.28 м. д. с константой $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц. Неэквивалентные протоны РСН₂-группы представлены дублет-дублетными сигналами при 2.95 ($^2J_{\text{HH}} = 15.4$, $^2J_{\text{HP}} = 20.9$ Гц) и 3.58 м. д. ($^2J_{\text{HH}} = 15.4$, $^2J_{\text{HP}} = 22.6$ Гц). Неэквивалентные протоны группы ОСН₂ у фосфорильных группировок резонируют мультиплетными сигналами (усложненная система АВ или АВМ₃X): δ 3.69, 3.93, 4.06, 4.07 м. д. с константами взаимодействия $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ и $^3J_{\text{HP}} = 7.1$ Гц. В немного более слабом поле проявляются мультиплетные сигналы неэквивалентных протонов двух групп ОСН₂ карбоксильного фрагмента (4.06 и 4.09 м. д., $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $^2J_{\text{HH}} = 14.7$ Гц). Дублетным сигналом выходит =СНР-группа (5.59, $^2J_{\text{HP}} = 8.0$ Гц). В слабом поле (~6.60–7.20 м. д.) представлены характерными дублетными сигналами протоны *para*-замещенного бензольного кольца. Аминная группа резонирует синглетным сигналом при 6.20 м. д. Интегральные интенсивности сигналов соответствуют приведенной структуре.

В спектре ЯМР ^{13}C дигидропиррола **2г** в сильном поле наблюдаются сигналы метильных групп. Углерод группы РСН₂ регистрируется дублетным сигналом при 22.80 м. д. с $^1J_{\text{CP}} = 141.9$ Гц. Атомы ОСН₂-групп у фосфора представлены дублетными сигналами в области 61.43–62.50 м. д. с $^2J_{\text{CP}} = 4.9$ –5.2 Гц соответственно. Синглетами резонируют углероды этоксикарбонильных групп (61.61, 62.58 м. д.). Углерод группы =СНР, связанной с дигидропиррольным кольцом, проявляется дублет-дублетным сигналом при 105.72 м. д. с $^1J_{\text{CP}} = 196.1$ и $^4J_{\text{CP}} = 2.4$ Гц. Атом С² пирролинового



Общий вид молекулы дифосфонированного 2,3-дигидро-1H-пиррола **2g** в кристалле (CCDC 1574363).

кольца регистрируется дублетным сигналом при 84.52 м. д. с ${}^3J_{\text{CP}} = 6.6$ Гц. Углерод C^4 кольца представлен дублет-дублетным сигналом при 160.01 м. д. с ${}^2J_{\text{CP}} = 4.3$, ${}^3J_{\text{CP}} = 5.6$ Гц. Дублетный сигнал при 144.27 м. д. с ${}^3J_{\text{CP}} = 8.8$ Гц соответствует атому C^5 . Атому C^3 дигидропиррольного кольца соответствует дублет-дублетный сигнал при 114.80 м. д. (${}^2J_{\text{CP}} = 13.9$, ${}^3J_{\text{CP}} = 22.5$ Гц). В спектре также присутствуют характерные интенсивные синглетные сигналы углеродных атомов двух фенильных колец в интервале ~116–128 м. д. и сигналы слабой интенсивности *ипсо*-углеродов в области ~123–141 м. д. В самом слабом поле регистрируются сигналы карбонильных углеродов. Карбонильный углерод у атома C^5 цикла представлен дублет-дублетным сигналом при 161.57 м. д. (${}^4J_{\text{CP}} = 2.2$, ${}^5J_{\text{CP}} = 2.7$ Гц). В более слабом поле дублетным сигналом резонирует углерод другой карбонильной группы (165.94 м. д., ${}^5J_{\text{CP}} = 3.6$ Гц).

В спектрах ЯМР ${}^{31}\text{P}$ соединений **2a–g** присутствуют дублетные сигналы в областях 16–18 и 24–27 м. д. с константой ${}^5J_{\text{PP}} = 2.1$ –2.4 Гц. В спектрах ЯМР ${}^{15}\text{N}$ пирролинов **2a–g** регистрируются синглетные сигналы в области ~80 и ~114 м. д. Для более четкого отнесения сигналов проведены двумерные гетерокорреляционные эксперименты ${}^1\text{H}$ – ${}^{13}\text{C}$ HSQC и HMBC. Их данные однозначно подтверждают правильность интерпретации спектров. Для более убедительного доказательства правильности отнесения сигналов в спектрах ЯМР

${}^1\text{H}$ соединений **2a–g** и азадиенов **3a–g** были сняты спектры двойного резонанса ${}^1\text{H}\{{}^{31}\text{P}\}$.

Молекулярная структура соединений **2a–g** была подтверждена данными РСА на примере дигидропиррола **2g** (см. рисунок).

Использование в реакции с фосфонированными этинмалонатами **1a–g** менее сильного основания, чем *трет*-бутилат калия, ацетата калия в абсолютном изопропиловом спирте привело к преимущественному образованию 4-фосфонированных 1-азабута-1,3-диенов *E,Z*-**3a–g**. Дигидропирролы **2a–g** образуются в следовых количествах. Азадиены **3a–g** оказались неустойчивыми как при хранении, так и в условиях хроматографирования на SiO_2 , однако нам удалось выделить азадиен **3g** и разделить *E,Z*-геометрические изомеры.

Ход реакции контролировали методом ЯМР. В спектрах ЯМР ${}^1\text{H}$ реакционной массы в области 5–5.5 м. д. наблюдались характерные сигналы протона у второго углеродного атома фрагмента $\text{RCH}=\text{CH}$ с константами ${}^3J_{\text{HH}} = 14.1$ и ${}^3J_{\text{HP}} = 48.8$ Гц. Значения констант ${}^3J_{\text{HH}}$ и ${}^3J_{\text{HP}}$ соответствуют *цис*-расположению протонов. В спектрах ЯМР ${}^{31}\text{P}$ наблюдается интенсивный сигнал в области ~13 м. д. Повышение температуры до 60°C привело к почти полному исчезновению сигнала при ~13 м. д. и появлению сигнала в области ~15 м. д. В спектрах ЯМР ${}^1\text{H}$ при этом появились сигналы фрагмента $\text{RCH}=\text{CH}$ с константами ${}^3J_{\text{HH}} = 17.7$, ${}^3J_{\text{HP}} = 21.6$ Гц, что соответствует *транс*-расположению протонов. На основании этих результатов мы предположили, что при нагревании имел место процесс изомеризации. Изомеризация наблюдается и при хранении при комнатной температуре, а также в условиях хроматографии. В спектрах ЯМР ${}^{31}\text{P}$ азадиенов **3a–g** наблюдается сигнал при ~13 м. д. (*Z*-изомер), с течением времени появляется сигнал в области ~15–16 м. д., соответствующий *E*-изомеру. В дальнейшем проходит полная изомеризация *Z*-изомера в *E*-изомер.

Следует отметить, что, помимо упомянутых выше основных интенсивных сигналов фосфора, в спектрах ЯМР ${}^{31}\text{P}$ реакционной массы присутствовало большое количество сигналов малой интенсивности при ~12–16 и ~16–30 м. д.

Таким образом, проведение реакции в изопропиловом спирте с использованием CH_3COOK в ка-

щий 1,3-перенос протона приводит к образованию неустойчивого азирина Д – структурного изомера алленфосфоната Б. Находящиеся в динамическом равновесии структуры Б и Д димеризуются через раскрытие азиринового цикла с атакой по диагональному алленовому атому, образуя димер пиррольной структуры 2. Параллельно аллен Б может переходить в *Z,E*- аза-1,3-диен 3.

Таким образом, реакция диэтил-2-[(диалкоксифосфорил)этинил]-2-(ариламино)малонатов с основаниями (CH₃COOK, *t*-BuOK) может служить удобным подходом к синтезу оригинальных дифосфонилированных 2,3-дигидро-1*H*-пирролов и 4-фосфонилированных 1-азабута-1,3-диенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометрах Bruker Ascend 400 [400.13 (¹H), 100.61 (¹³C), 161.98 (³¹P) и 40.54 МГц (¹⁵N)] в CDCl₃. Химические сдвиги фосфора приведены относительно внешнего стандарта – 85%-ной фосфорной кислоты. Химические сдвиги азота ¹⁵N приведены относительно внешнего стандарта – аммиака. ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в таблетках KBr. Масс-спектры высокого разрешения записаны на масс-спектрометре Bruker MicrOTOF при ионизации вещества распылением в электрическом поле (ESI); температура ионизационной камеры – 180°C, напряжение ионизации – 70 и 100 эВ). Температуры плавления измерены на столике Кофлера (VEB Wägetechnik Rapido, РНМК 81/2969).

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометрах Bruker APEX II CCD и SuperNova. Кристаллы дигидропиррола 2г моноклинные, C₃₂H₄₂N₂O₁₀P₂Cl₂, размер кристалла 0.30×0.16×0.08 мм³; параметры элементарной ячейки: *a* = 11.9928(2) Å, *b* = 13.9791(3) Å, *c* = 21.1491(4) Å, β = 97.9184(19)°, *V* = 3511.79(12) Å³, пространственная группа *P*2₁/*n*, *Z* = 4, *d*_{выч} = 1.414 мг/м³. Значения *R*-фактора 0.0273, *R*_w = 0.0368 [8042 отражений с *I* > 2σ(*I*)].

Общая методика синтеза дифосфонилированных 2,3-дигидро-1*H*-пирролов 2а–г. К раствору аминомалоната в абсолютном ТГФ (или в метиловом спирте) при интенсивном перемешивании при комнатной температуре добавляли 1.0–

1.5 экв. *трет*-бутилата калия. Ход реакции контролировали методом ЯМР ³¹P. Полная конверсия достигалась через 1.5 ч. После удаления растворителя, вязкий остаток очищали колоночной хроматографией (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 1:1).

Z-2,5-Диэтил-1-(4-бромфенил)-2-[(4-бромфенил)амино]-4-[(диметоксифосфорил)метил]-3-[(диметоксифосфорил)метилен]-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,5-дикарбоксилат (2а). Выход 25% (70% по данным ЯМР ³¹P), желтые кристаллы, т. пл. 160–162°C (гексан–Et₂O, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 760, 842, 887, 960, 1029, 1041, 1061, 1257, 1343, 1498, 1502, 1715, 1744, 2989, 3391. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.01 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 1.13 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 3.00 д. д (1H, PCH₂, ²J_{HH} = 15.4, ²J_{HP} = 20.9 Гц), 3.57 д. д (1H, PCH₂, ²J_{HH} = 15.4, ²J_{HP} = 22.6 Гц), 3.58 д (6H, POCH₃, ³J_{HP} = 11.2 Гц), 3.74 д (6H, POCH₃, ³J_{HP} = 10.9 Гц), 4.09 м (2H, OCH₂, ³J_{HH} = 7.2, ²J_{HH} = 10.8 Гц), 4.16 м (2H, OCH₂, ³J_{HH} = 7.2, ²J_{HH} = 10.8 Гц), 5.59 д. д (1H, =CHP, ²J_{HP} = 8.7, ⁵J_{HP} = 1.0 Гц), 6.14 с (1H, NH), 6.61 д (2H, α-Ph-NH, ³J_{HH} = 8.8 Гц), 6.83 д (2H, α-Ph-N, ³J_{HH} = 8.6 Гц), 7.27 д (2H, β-Ph-NH, ³J_{HH} = 8.8 Гц), 7.35 д (2H, β-Ph-N, ³J_{HH} = 8.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 13.61 (CH₃), 13.90 (CH₃), 21.40 д (PCH₃, ¹J_{CP} = 142.4 Гц), 22.19 д (PCH₂, ¹J_{CP} = 141.5 Гц), 51.85 д (POCH₃, ²J_{CP} = 5.3 Гц), 52.18 д (POCH₃, ²J_{CP} = 5.9 Гц), 52.58 д (POCH₃, ²J_{CP} = 6.7 Гц), 52.82 д (POCH₃, ²J_{CP} = 6.7 Гц), 61.76 (OCH₂), 62.80 (OCH₂), 84.29 д (C⁵, ³J_{CP} = 6.1 Гц), 104.23 д (=CHP, ¹J_{CP} = 196.3 Гц), 114.45 д. д (C⁴, ²J_{CP} = 13.6, ³J_{CP} = 22.3 Гц), 111.14 (NH-Ph-Br), 117.26 (α-Ph-NH), 127.26 (α-Ph-N), 131.87 (β-Ph-N), 131.79 (β-Ph-NH), 120.23 (N-Ph-Br), 138.94 (N-*ipso*), 144.27 д (C², ³J_{CP} = 8.8 Гц), 141.68 (NH-*ipso*), 144.69 д (C², ³J_{CP} = 8.8 Гц), 160.01 д (C³, ²J_{CP} = 4.3, ³J_{CP} = 5.6 Гц), 161.46 д. д (CO, ⁵J_{CP} = 2.6, ⁴J_{CP} = 2.4 Гц), 165.973 д. д (CO, ⁵J_{CP} = 2.6 Гц). Спектр ЯМР ³¹P, δ_P, м. д.: 18.91 д (⁵J_{PP} = 2.1 Гц), 27.55 д (⁵J_{PP} = 2.1 Гц). Масс-спектр, *m/z*: 802.9948 [*M* + Na]⁺ (вычислено для C₂₈H₃₄Br₂N₂NaO₁₀P₂: 802.9933).

Z-2,5-Диэтил-1-(4-метилфенил)-2-[(4-метилфенил)амино]-4-[(диэтоксифосфорил)метил]-3-[(диэтоксифосфорил)метилен]-2,3-дигидро-1*H*-пиррол-2,5-дикарбоксилат (2б). Выход

65% (75% по данным ЯМР³¹P), желтое вязкое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.91 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 0.95 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 1.09 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 1.26 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 1.27 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 1.29 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 2.23 с (3H, CH₃-Ph), 2.27 с (3H, CH₃-Ph), 2.97 д. д (2H, РСН₂, ²J_{HH} = 15.4, ²J_{HP} = 20.7 Гц), 3.57 д. д (2H, РСН₂, ²J_{HH} = 15.4, ²J_{HP} = 22.4 Гц), 3.69 м (2H, РОСН₂, ³J_{HH} = 7.0, ³J_{HP} = 7.1, ²J_{HH} = 14.2 Гц), 3.93 м (2H, РОСН₂, ³J_{HH} = 7.0, ³J_{HP} = 7.1, ²J_{HH} = 14.2 Гц), 4.06 м (2H, РОСН₂, ³J_{HH} = 7.0, ³J_{HP} = 7.1, ²J_{HH} = 14.2 Гц), 4.07 м (2H, РОСН₂, ³J_{HH} = 7.0, ³J_{HP} = 7.1, ²J_{HH} = 14.2 Гц), 4.09 м (2H, ОСН₂, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 4.15 м (2H, ОСН₂, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 5.53 д (1H, =СНР, ²J_{HP} = 8.0 Гц), 6.03 с (1H, NH), 6.65 д (2H, α-Ph-NH, ³J_{HH} = 8.0 Гц), 6.96 д (2H, α-Ph-N, ³J_{HH} = 8.0 Гц), 6.98 д (2H, β-Ph-NH, ³J_{HH} = 8.0 Гц), 7.00 д (2H, β-Ph-N, ³J_{HH} = 8.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 13.49 (CH₃), 13.86 (CH₃), 15.90 д (CH₃, ³J_{CP} = 7.1 Гц), 16.27 д (CH₃, ³J_{CP} = 6.2 Гц), 16.29 д (CH₃, ³J_{CP} = 6.8 Гц), 16.35 д (CH₃, ³J_{CP} = 6.7 Гц), 22.17 д (РСН₂, ¹J_{CP} = 142.2 Гц), 61.22 д (ОСН₂, ²J_{CP} = 5.2 Гц), 61.33 (ОСН₂), 61.59 д (ОСН₂, ²J_{CP} = 5.5 Гц), 61.95 д (ОСН₂, ²J_{CP} = 5.7 Гц), 61.99 д (ОСН₂, ²J_{CP} = 6.5 Гц), 62.28 (ОСН₂), 84.79 д (C⁴, ³J_{CP} = 6.3 Гц), 104.01 д (=СНР, ¹J_{CP} = 195.7 Гц), 112.81 д. д (C³, ²J_{CP} = 13.7, ³J_{CP} = 22.1 Гц), 115.64 (α-Ph-NH), 125.89 (α-Ph-N), 129.23 (β-Ph-N), 129.38 (β-Ph-NH), 127.00 (NH-Ph-CH₃), 136.30 (N-Ph-CH₃), 137.38 (PhN-*ipso*), 140.64 (PhNH-*ipso*), 145.37 д (C², ³J_{CP} = 8.8 Гц), 161.17 д. д (C³, ²J_{CP} = 3.9, ³J_{CP} = 5.7 Гц), 161.95 д (CO, ⁴J_{CP} = 2.3, ⁵J_{CP} = 2.7 Гц), 166.26 д (CO, ⁴J_{CP} = 3.3 Гц). Спектр ЯМР ³¹P, δ_P, м. д.: 17.18 д (⁵J_{PP} = 2.4 Гц), 25.27 д (⁵J_{PP} = 2.4 Гц).

Z-2,5-Диэтил-1-(4-хлорфенил)-2-[(4-хлорфенил)амино]-4-[(диэтоксифосфорил)метил]-3-[(диэтоксифосфорил)метилен]-2,3-дигидро-1H-пиррол-2,5-дикарбоксилат (2г). Выход 35% (83% по данным ЯМР ³¹P), светло-желтые кристаллы, т. пл. 119–120°C (гексан–Et₂O, 2:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 762, 841, 884, 961, 1031, 1041, 1061, 1260, 1343, 1490, 1505, 1718, 1746, 2988, 3390. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.99 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 1.03 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 1.10 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 1.25 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 1.26 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 1.28 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 2.95 д. д (2H, РСН₂, ²J_{HH} = 15.4, ²J_{HP} = 20.9 Гц), 3.61 д. д (2H, РСН₂, ²J_{HH} = 15.4, ²J_{HP} =

22.6 Гц), 3.69 м (2H, РОСН₂, ³J_{HH} = 7.0, ³J_{HP} = 7.1, ²J_{HH} = 14.3 Гц), 3.93 м (2H, РОСН₂, ³J_{HH} = 7.0, ³J_{HP} = 7.1, ²J_{HH} = 14.3 Гц), 4.06 м (2H, РОСН₂, ³J_{HH} = 7.0, ³J_{HP} = 7.1, ²J_{HH} = 14.3 Гц), 4.07 м (2H, РОСН₂, ³J_{HH} = 7.0, ³J_{HP} = 7.1, ²J_{HH} = 14.3 Гц), 4.09 м (2H, ОСН₂, ³J_{HH} = 7.2, ²J_{HH} = 14.7 Гц), 4.15 м (2H, ОСН₂, ³J_{HH} = 7.2, ²J_{HH} = 14.7 Гц), 5.59 д (1H, =СНР, ²J_{HP} = 8.0 Гц), 6.19 с (1H, NH), 6.68 д (2H, α-Ph-NH, ³J_{HH} = 8.7 Гц), 6.91 д (2H, α-Ph-N, ³J_{HH} = 8.6 Гц), 7.12 д (2H, β-Ph-NH, ³J_{HH} = 8.7 Гц), 7.20 д (2H, β-Ph-N, ³J_{HH} = 8.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 13.59 (CH₃), 13.89 (CH₃), 15.98 д (CH₃, ³J_{CP} = 7.3 Гц), 16.29 д (CH₃, ³J_{CP} = 6.6 Гц), 16.31 д (CH₃, ³J_{CP} = 6.6 Гц), 16.37 д (CH₃, ³J_{CP} = 5.9 Гц), 22.19 д (РСН₂, ¹J_{CP} = 141.5 Гц), 61.45 д (ОСН₂, ²J_{CP} = 4.9 Гц), 61.59 д (ОСН₂, ²J_{CP} = 4.9 Гц), 61.61 (ОСН₂), 61.97 д (ОСН₂, ²J_{CP} = 5.2 Гц), 62.03 д (ОСН₂, ²J_{CP} = 5.2 Гц), 62.58 (ОСН₂), 84.52 д (C⁵, ³J_{CP} = 6.6 Гц), 105.72 д. д (=СНР, ¹J_{CP} = 196.1, ⁴J_{CP} = 2.4 Гц), 114.85 д (C⁴, ²J_{CP} = 13.9, ³J_{CP} = 22.5 Гц), 116.83 (α-Ph-NH), 123.81 (NH-Ph-Cl), 126.98 (β-Ph-NH), 128.81 (α-Ph-N), 128.81 (β-Ph-N), 132.19 (N-Ph-Cl), 138.69 (PhN-*ipso*), 141.61 (PhNH-*ipso*), 144.27 д (C², ³J_{CP} = 8.8 Гц), 160.01 д (C³, ²J_{CP} = 4.3, ³J_{CP} = 5.6 Гц), 161.57 д (CO, ⁴J_{CP} = 2.2, ⁵J_{CP} = 2.7 Гц), 165.94 д (CO, ⁴J_{CP} = 3.6 Гц). Спектр ЯМР ³¹P, δ_P, м. д.: 16.35 д (⁵J_{PP} = 2.1 Гц), 24.91 д (⁵J_{PP} = 2.1 Гц). Масс-спектр, m/z: 769.1591 [M + Na]⁺ (вычислено для C₃₂H₄₂Cl₂N₂NaO₁₀P₂: 769.1584).

Общая методика синтеза фосфонилированных азидаиенов (E,Z)-3а–г. К раствору аминамалоната **1а–г** в абсолютном изопропиловом спирте при интенсивном перемешивании при комнатной температуре добавляли 2–3 экв. ацетата калия. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ЯМР ³¹P. Полная конверсия достигалась через 3 ч. После удаления растворителя вязкий остаток очищали колоночной хроматографией (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 5:1). В случае азидаиена **3г** были выделены индивидуальные E- и Z-изомеры, кроме этого индивидуальными получены E-**3б** и Z-**3в** азодиены. Остальные азодиены разделить хроматографией не удалось, их ЯМР спектры описаны в тексте статьи

Этиловый эфир (3E)-2-[(4-метилфенил)имино]-4-(диэтилфосфорил)бут-3-еновой кислоты (3б). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.33 т (6H, CH₃, ³J_{HH} = 7.0 Гц), 1.37 т (6H, CH₃, ³J_{HH} = 7.0 Гц), 2.33 с (CH₃-

Ph), 4.10 д. к (4H, ROCH₂, ³J_{HH} = 7.0, ³J_{HP} = 7.9 Гц), 4.16 к (1H, OCH₂, ²J_{HH} = 7.0 Гц), 4.43 к (1H, OCH₂, ²J_{HH} = 7.0 Гц), 6.45 д. д (1H, C¹, ³J_{HH} = 17.8, ²J_{HP} = 17.7 Гц), 6.95 д. д (1H, C², ³J_{HH} = 17.8 Гц, ³J_{HP} = 23.4 Гц), 7.43 д (2H, β-Ph, ³J_{HH} = 8.2 Гц), 7.16 д (2H, α-Ph, ³J_{HH} = 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.18 (CH₃), 16.38 д (CH₃, ³J_{CP} = 6.6 Гц), 26.39 (CH₃-Ph), 61.74 (OCH₂), 62.45 д (OCH₂, ²J_{CP} = 5.7 Гц), 119.54 (α-Ph), 127.04 д (C¹, ¹J_{CP} = 187.2 Гц), 129.45 (β-Ph), 135.89 (Ph-CH₃), 143.09 д (C², ²J_{CP} = 6.4 Гц), 146.70 (Ph-N), 157.99 д (C=N, ³J_{CP} = 27.8 Гц), 163.59 (CO). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 15.51 м. д.

Этиловый эфир (3Z)-2-[(4-метоксифенил)имино]-4-(диэтилфосфорил)бут-3-еновой кислоты (3в). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.29 т (6H, CH₃, ³J_{HH} = 7.0 Гц), 1.35 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.0 Гц), 4.04 д. к (4H, ROCH₂, ³J_{HH} = 7.0, ³J_{HP} = 8.5 Гц), 4.32 к (2H, OCH₂, ²J_{HH} = 7.0 Гц), 6.01 д. д (1H, C¹, ³J_{HH} = 14.4, ²J_{HP} = 15.8 Гц), 6.56 д. д (1H, C², ³J_{HH} = 14.4, ³J_{HP} = 48.9 Гц), 6.79 д (2H, β-Ph, ³J_{HH} = 8.5 Гц), 6.91 д (2H, α-Ph, ³J_{HH} = 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.06 (CH₃), 16.27 д (CH₃, ³J_{CP} = 6.1 Гц), 55.33 (OCH₃), 62.16 д (OCH₂, ²J_{CP} = 5.8 Гц), 62.22 (OCH₂), 113.88 (β-Ph), 123.40 (α-Ph), 125.01 д (C¹, ¹J_{CP} = 185.0 Гц), 140.46 (C²), 140.56 (Ph-N), 156.10 д (C=N, ³J_{CP} = 7.4 Гц), 158.32 (Ph-OCH₃), 164.09 (CO). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 13.57 м. д.

Этиловый эфир (3Z)-2-[(4-хлорфенил)имино]-4-(диэтилфосфорил)бут-3-еновой кислоты (3г). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.29 т (6H, CH₃, ³J_{HH} = 7.1 Гц), 1.38 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 4.07 д. к (4H, ROCH₂, ³J_{HH} = 7.1, ³J_{HP} = 8.0 Гц), 4.38 к (2H, OCH₂, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 6.01 д. д (1H, C¹, ³J_{HH} = 14.1, ²J_{HP} = 15.8 Гц), 6.51 д. д (1H, C², ³J_{HH} = 14.1, ³J_{HP} = 48.6 Гц), 6.83 д (2H, β-Ph, ³J_{HH} = 8.6 Гц), 7.25 д (2H, α-Ph, ³J_{HH} = 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 14.06 (CH₃), 16.31 д (CH₃, ³J_{CP} = 6.0 Гц), 62.29 д (OCH₂, ²J_{CP} = 5.7 Гц), 62.46 (OCH₂), 121.69 (α-Ph), 125.84 д (C¹, ¹J_{CP} = 183.9 Гц), 128.90 (β-Ph), 131.31 (Ph-Cl), 139.81 (C²), 146.61 (Ph-N), 158.47 д (C=N, ³J_{CP} = 7.7 Гц), 163.55 (CO). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 13.04 м. д.

Этиловый эфир (3E)-2-[(4-хлорфенил)имино]-4-(диэтилфосфорил)бут-3-еновой кислоты (3г). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.30 т (6H, CH₃, ³J_{HH} = 7.0 Гц), 1.38 т (3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.0 Гц), 4.13 к (1H, OCH₂, ³J_{HH} = 7.0 Гц), 4.18 д. к (4H, ROCH₂, ³J_{HH} = 7.1, ³J_{HP} = 7.9 Гц), 4.45 к (1H, OCH₂, ³J_{HH} = 7.0 Гц),

6.49 д. д (1H, C¹, ³J_{HH} = 17.7, ²J_{HP} = 16.4 Гц), 7.20 д. д (1H, C², ³J_{HH} = 17.7, ³J_{HP} = 21.6 Гц), 6.84 д (2H, β-Ph, ³J_{HH} = 8.5 Гц), 7.30 д (2H, α-Ph, ³J_{HH} = 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 13.74 (CH₃), 16.39 д (CH₃, ³J_{CP} = 6.0 Гц), 62.01 (OCH₂), 62.54 д (OCH₂, ²J_{CP} = 6.1 Гц), 120.74 (α-Ph), 128.05 д (C¹, ¹J_{CP} = 182.3 Гц), 128.90 (β-Ph), 131.40 (Ph-Cl), 142.60 д (C², ²J_{CP} = 6.6 Гц), 146.60 (Ph-N), 158.94 д (C=N, ³J_{CP} = 28.2 Гц), 162.95 (CO). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 15.12 м. д.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00365) в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 4.5554.2017/8.9) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров А.А., Догадина А.В., Ионин Б.И., Ионин Б.И., Гарибина В.А., Леонов А.А. // Усп. хим. 1983. Т. 52. С. 1793.
2. Гарибина В.А., Леонов А.А., Догадина А.В., Ионин Б.И., Петров А.А. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 7. С. 1481.
3. Erkhitueva E., Panikorovskii T., Svintsitskaya N., Trifonov R., Dogadina A. // Synlett. 2018. Vol. 29. P. 933. doi 10.1055/s-0036-1591919
4. Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V. Trifonov R.E. // Synlett. 2016. Vol. 27. P. 241. doi 10.1055/s-0035-1560505
5. Ляменкова Д.В., Викторов Н.Б., Поняев А.И., Догадина А.В. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 12. С. 2054; Lyamenkova D.V., Viktorov N.B., Ponyaev A.I., Dogadina A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 12. P. 2524. doi 10.1134/S1070363214120342
6. Erkhitueva E.B., Dogadina A.V., Khramchikhin A.V., Ionin B.I. // Tetrahedron Lett. 2012. Vol. 53. N 33. P. 4304. doi 10.1016/j.tetlet.2012.05.157.

7. *Erkhitueva E.B., Dogadina A.V., Khramchihin A.V., Ionin B.I.* // *Tetrahedron Lett.* 2013. Vol. 54. N 38. P. 5174. doi 10.1016/j.tetlet.2013.07.032.
8. *Догадина А.В., Эрхитуева Е.Б., Ионин Б.И.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 3. С. 716; *Dogadina A.V., Erkhitueva E.B., Ionin B.I.* // *Russ. Chem. Bull.* 2014. N 3. P. 716. doi 10.1007/s11172-014-0497-7
9. *Догадина А.В., Свиницкая Н.И.* // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 177; *Dogadina A.V., Svintsitskaya N.I.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 2. P. 351. doi 10.1134/S1070363215020012
10. *Храмчихин В.А., Догадина А.В., Храмчихин А.В., Ионин Б.И.* // *ЖОХ.* 2012. Т. 82. Вып. 4. С. 694; *Khramchikhin V.A., Dogadina A.V., Khramchikhin A.V., Ionin B.I.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. Vol. 82. N 4. P. 776. doi 10.1134/S1070363212040299
11. *Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Догадина А.В.* // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 333; *Egorov D.M., Pitserskaya Yu.L., Dogadina A.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 2. P. 502. doi 10.1134/S1070363215020255
12. *Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Миронов В.Ф., Догадина А.В.* // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 9. С. 1564; *Egorov D.M., Pitserskaya Yu.L., Mironov V.F., Dogadina A.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 9. P. 2203. doi 10.1134/S1070363215090273
13. *Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Эрхитуева Е.Б., Свиницкая Н.И., Догадина А.В.* // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. Вып. 9. С. 1440; *Egorov D.M., Pitserskaya Yu.L., Erkhitueva E.B., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 9. P. 1924. doi 10.1134/S1070363217090067
14. *Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Карцев Д.Д., Полукеев В.А., Кривчун М.Н., Догадина А.В.* // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 9. С. 1478. doi 10.1134/S0044460X1809010X; *Egorov D.M., Pitserskaya Yu.L., Kartsev D.D., Polukeev V.A., Krivchun M.N., Dogadina A.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 9. P. 1824. doi 10.1134/S1070363218090104
15. *Egorov D.M., Pitserskaya Y.L., Dogadina A.V., Svintsitskaya N.I.* // *Tetrahedron Lett.* 2015. Vol. 56. N 12. P. 1552. doi 10.1016/j.tetlet.2015.02.027
16. *Krylov A.S., Kaskevich K.I., Erkhitueva E.B., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V.* // *Tetrahedron Lett.* 2018. Vol. 59. N 49. P. 4326. doi 10.1016/j.tetlet.2018.10.052
17. *Gotsko M.D., Sobenina L.N., Tomilin D.N., Ushakov I.A., Dogadina A.V., Trofimov B.A.* // *Tetrahedron Lett.* 2015. Vol. 56. N 32. P. 4657. doi 10.1016/j.tetlet.2015.06.043
18. *Егорова А.В., Викторов Н.Б., Ляменкова Д.В., Свиницкая Н.И., Гарабаджиу А.В., Догадина А.В.* // *ЖОХ.* 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 1803; *Egorova A.V., Viktorov N.B., Lyamenkova D.V., Svintsitskaya N.I., Garabadiu A.V., Dogadina A.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 11. P. 2446. doi 10.1134/S1070428017080097
19. *Egorova A.V., Viktorov N.B., Starova G.L., Svintsitskaya N.I., Garabadiu A.V., Dogadina A.V.* // *Tetrahedron Lett.* 2017. Vol. 58. N 30. P. 2997. doi 10.1016/j.tetlet.2017.06.062
20. *Егорова А.В., Свиницкая Н.И., Догадина А.В.* // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. № 11. С. 1796. doi 10.1134/S0044460X1809010X; *Egorova A.V., Svintsitskaya N.I., Dogadina A.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 11. P. 2276. doi 10.1134/S1070363218110063
21. *Завьялов К.В., Новиков М.С., Хлебников А.Ф., Ростовский Н.В., Старова Г.Л.* // *ЖОХ.* 2017. Т. 53. Вып. 8. С. 1199; *Zavyalov K.V., Novikov M.S., Khlebnikov A.F., Rostovskii N.V., Starova G.L.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 53. N 8. P. 1214. doi 10.1134/S1070428017080097
22. *Novikov M.S., Smetanin I.A., Khlebnikov A.V., Rostovskii N.V., Yufit D.S.* // *Tetrahedron Lett.* 2012. Vol. 53. N 43. P. 5777. doi 10.1016/j.tetlet.2012.08.063
23. *Smetanin I.A., Novikov M.S., Rostovskii N.V., Khlebnikov A.V., Starova G.L., Yufit D.S.* // *Tetrahedron.* 2015. Vol. 71. N 28. P. 4616. doi 10.1016/j.tet.2015.05.022
24. *Khlebnikov A.V., Novikov M.S., Rostovskii N.V.* // *Tetrahedron.* 2019. Vol. 75. N 18. P. 2555. doi 10.1016/j.tet.2019.03.040

Reactions of 2-Phosphonylethynylated 2-(Arylamino)malonates with Some Bases

A. V. Egorova^{a, b}, N. B. Viktorov^a, G. L. Starova^c, and A. V. Dogadina^{a, *}

^a St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia
*e-mail: dog_alla@mail.ru

^b Scientific Research Center for Environmental Safety of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia
^c St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

Received May 15, 2019; revised May 15, 2019; accepted May 21, 2019

The reaction of dialkyl 2-[(dialkoxyphosphoryl)ethynyl]-2-(arylamino)malonates with bases (CH₃COOK, *t*-BuOK) can serve as a method for preparing original diphosphonylated 2,3-dihydro-1*H*-pyrroles and 4-phosphonylated 1-azabuta-1,3-dienes. A probable scheme for the formation of the obtained new compounds is proposed.

Keywords: chloroethynylphosphonates, aminomalonates, phosphonylation