

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИХЛОРАНГИДРИДА $\alpha$ -ХЛОР- $\alpha$ -ФОСФОНПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

© 2020 г. Г. Э. Аллахвердиева, В. М. Исмаилова, И. А. Мамедов,  
Р. К. Аскеров, Н. Н. Юсубов\*

Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова 23, Баку, AZ-1148 Азербайджан  
\*e-mail: yniftali@gmail.com

Поступило в Редакцию 27 февраля 2020 г.  
После доработки 25 июня 2020 г.  
Принято к печати 30 июня 2020 г.

Изучен алкоголиз трихлорангидрида  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -фосфонпропионовой кислоты с аллиловым и пропаргиловым спиртами. Реакция протекает селективно по карбонильному углероду. В случае триэтилфосфита реакция протекает с образованием дихлорангидрида  $\alpha$ -метил- $\beta$ -диэтилфосфатовинилфосфоновой кислоты. Предложен метод синтеза неизвестных ранее фосфонбарбитуратов и ряда других фосфорсодержащих гетероциклов, основанный на взаимодействии трихлорангидрида  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -фосфонпропионовой кислоты с мочевиной или тиомочевиной в присутствии пиридина. Во всех случаях из водной фазы выделены и охарактеризованы комплексные соли пиридина с  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -фосфонпропионовой кислотой. Реакция трихлорангидрида с диметилсульфоксидом протекает с участием серы и кислородом последнего.

**Ключевые слова:** трихлорангидриды фосфонкарбоновых кислот, мочевина, тиомочевина, фосфиты

**DOI:** 10.31857/S0044460X20080120

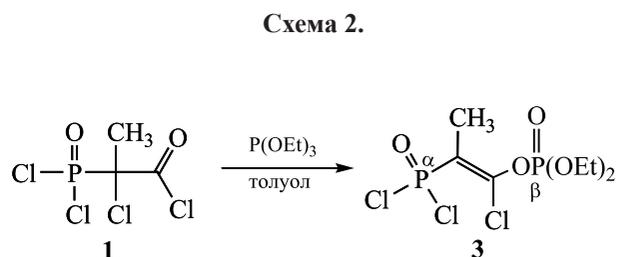
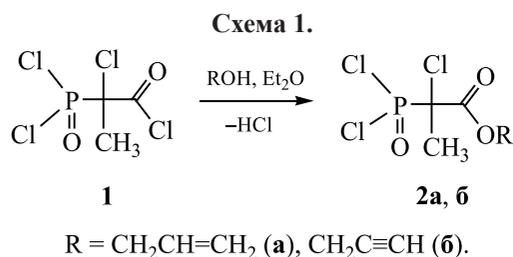
Для производных фосфонкарбоновых кислот, содержащих два активных электрофильных центра на атомах углерода и фосфора и активную метиленовую группу, возможно альтернативное протекание реакций с полидентными нуклеофилами, направление которых определяется выбором условий проведения синтеза. Подобные реакции можно использовать для направленного синтеза различных типов фосфорорганических соединений линейной и циклической структуры.

Удобным методом синтеза производных фосфонкарбоновых кислот является использование в качестве исходного сырья трихлорангидридов фосфонкарбоновых кислот, которые образуются в результате прямого фосфорилирования эфиров карбоновых кислот и лактонов пятихлористым фосфором [1–3]. Избирательность протекания реакций нуклеофильного замещения по обоим кислотным центрам можно использовать для направленного синтеза смешанных и несимметричных производных данных кислот [4, 5].

В продолжение исследований по изучению реакции алкоголиза трихлорангидрида  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -метилфосфонуксусной кислоты **1** в данной работе изучен алкоголиз данного трихлорангидрида аллиловым и пропаргиловым спиртами, которые по сравнению с алифатическими спиртами обладают более выраженными кислотными свойствами. Ранее было показано, что под действием фенолов, с явно выраженными кислотными свойствами, наряду с замещением атома хлора в карбонильном фрагменте трихлорангидридов фосфонкарбоновых кислот имеет место и расщепление P–C связи [6].

Установлено, что во всех указанных реакциях при температуре 0–5°C протекает замещение хлора у карбонильного углерода с образованием аллилового (**2a**) или пропаргилового (**2б**) эфиров *P,P*-дихлорангидридов  $\alpha$ -фосфонпропионовой кислоты **2a**, **б** (схема 1).

Отмечено, что действие второго моля аллилового и пропаргилового спиртов в указанных услови-



ях (0–5°C) не приводит к образованию продуктов замещения атомов хлора при фосфоре с образованием эфиров хлорангидридов и полных эфиров, как это имело место в случае других спиртов [5].

Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ИК и ЯМР спектроскопии. Полоса поглощения хлорангидридной карбонильной группы в области 1785–1790 см<sup>-1</sup> смещается в область 1740 см<sup>-1</sup>. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H дублет ОСН<sub>2</sub>-группы при 3.75 м. д. указывает на высокую избирательность течения реакции алкоголиза по карбонильному углероду. Отмечено, что дальнейшая обработка продуктов первичного замещения **2** двумя молями метанола дает полный эфир, и в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H появляется дублет метоксигруппы у фосфора при 3.87 м. д. (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 11.2 Гц).

Высокую избирательность реакции алкоголиза трихлорангидрида **1** можно объяснить высокой электрофильностью карбонильного углеродного атома (под влиянием электроноакцепторных заместителей хлора и дихлорфосфорильной группы) и доступностью данного атома к воздействию внешнего реагента.

Реакция хлорангидридов карбоновых кислот с фосфитами является одним из методов синтеза ацилфосфонатов, образование которых протекает по схеме реакции Арбузова [7]. В последствии было показано, что реакция хлорангидрида трихлоруксусной кислоты с триэтилфосфитом протекает по совершенно иному механизму, образуя продукт с фосфатной структурой [8].

Представляло теоретический и практический интерес изучение реакции трихлорангидрида **1**, который по своим некоторым особенностям близок к хлорангидриду трихлоруксусной кислоты, с триэтилфосфитом. Реакция трихлорангидрида **1** с фосфитом протекает эффективно в толуоле при температуре 50–60°C с образованием 1-хлор-2-(дихлорфосфорил)проп-1-ен-1-ил-диэтилфосфата **3** (схема 2).

Фосфонат-фосфатная структура соединения **3** подтверждается данными ЯМР <sup>31</sup>P ( $\delta_{P^{\alpha}}$  8.4 м. д.,  $\delta_{P^{\beta}}$  –5.4 м. д.), а также химическим способом по методу [8]. При длительном выдерживании продукта **3** в водной фазе выпадают кристаллы с т. пл. 89°C, которые по данным РСА, представляют собой гидрат димера фосфорной кислоты.

Ранее было показано, что конденсация фосфоацетатов с мочевиной в присутствии алкоголятов в абсолютном этаноле дает фосфонбарбитураты [9]. Удобным препаративным способом получения последних можно считать реакции трихлорангидридов фосфонкарбоновых кислот с бидентатными реагентами (мочевина, тиомочевина) как в присутствии третичных аминов, так и в ее отсутствие [10].

Реакция трихлорангидрида **1** с мочевиной в эфире в присутствии пиридина с дальнейшей обработкой полученной смеси метанолом приводит к образованию двух фосфорсодержащих гетероциклов **4** и **5**, выделенных в чистом виде (схема 3). Структура соединений **4** и **5** подтверждена данными ЯМР <sup>1</sup>H. Метоксильная группа в соединении **4**

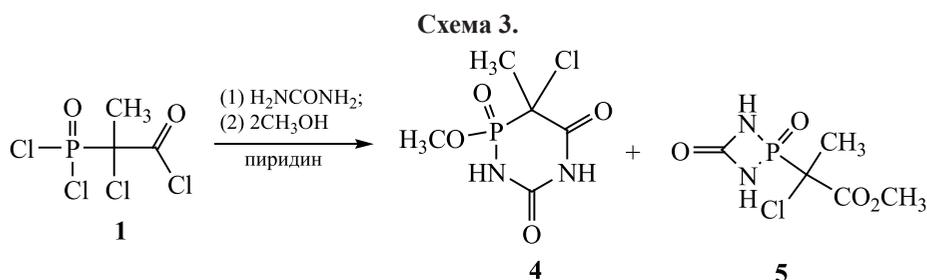


Схема 4.

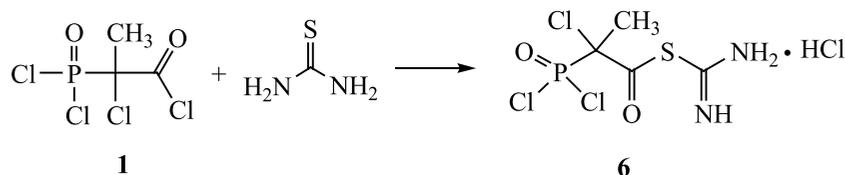
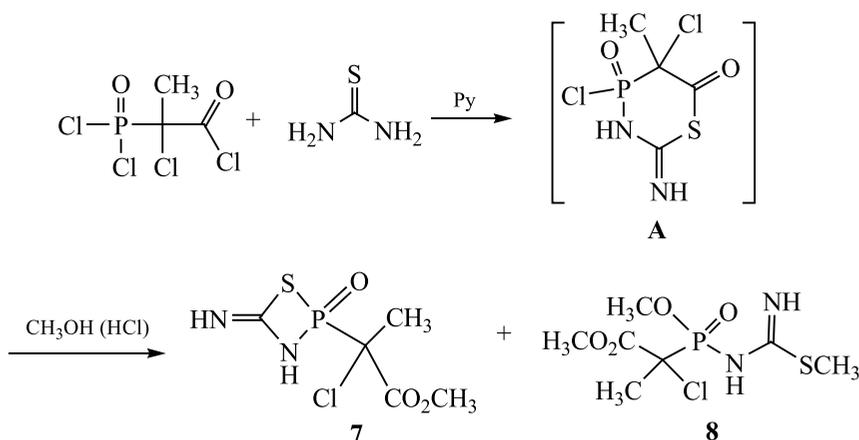


Схема 5.



характеризуется дублетным сигналом при 3.9 м. д. с  ${}^3J_{\text{HP}} = 12.1$  Гц, тогда как метоксильная группа в соединении **5** характеризуется синглетным сигналом при 3.63 м. д.

Реакция трихлорангидрида **1** с тиомочевинной в хлорформе в отсутствие пиридина при температуре 0–5°C протекает с образованием гидрохлорида *S*-ацилтиомочевины, т. е. ацилирование идет по атому серы (схема 4). Известно, что направление ацилирования зависит от температуры проведения реакции [11]. Образование *S*-ацилтиомочевины при ацилировании тиомочевины протекает при более низких температурах. В спектре ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  отсутствует сигнал в области ~ 200 м. д., характерный для групп C=S. Сигналы в областях 170 и 180 м. д. следует отнести к углеродам тиольного фрагмента [12]. Наличие в ИК спектре соединения **6** полосы поглощения в области 1621  $\text{cm}^{-1}$  характеризует наличие фрагмента C=N.

Проведение данной реакции в присутствии пиридина с дальнейшей обработкой смеси метанолом приводит к образованию двух продуктов: циклической структуры **7** и открытоцепной структуры **8** (схема 5). Продукты реакции были выделены в чистом виде. Видимо, на начальном этапе реакции имеет место образование промежуточного аддукта **A**, который в дальнейшем под действием метанола

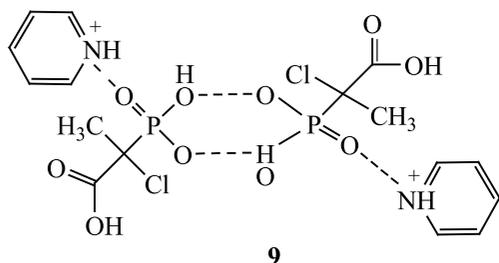
и выделившегося HCl распадается на соединения **7** и **8**.

Структура полученных продуктов **7** и **8** подтверждается данными спектроскопии ЯМР  ${}^1\text{H}$ . В спектре соединения **7** присутствует сигнал метильной группы при 1.8 м. д. ( ${}^3J_{\text{HP}} = 13.6$  Гц) и метоксильной группы при 1.8 м. д. В спектре ЯМР  ${}^1\text{H}$  соединения **8** дублет при 1.76 м. д. ( ${}^3J_{\text{HP}} = 13.6$  Гц) соответствует группе  $\text{PCCH}_3$ , два синглета при 2.56 и 3.68 м. д. отнесены к группам  $\text{SCH}_3$  и  $\text{COOCH}_3$  соответственно. Метоксильная группа при атоме фосфора проявляется в виде дублета при 3.71 м. д. с  ${}^3J_{\text{HP}} = 18.0$  Гц.

Алкоголиз и реакции нуклеофильного замещения с участием трихлорангидридов фосфонкарбоновых кислот проводили в эфире в присутствии пиридина. Для удаления соли пиридина реакционную смесь обрабатывали водой. Во всех случаях из водной фазы при длительном выдерживании были прозрачные кристаллы, которые, по данным рентгенструктурного анализа и ЯМР представляют собой соль димера  $\alpha$ -хлорфосфонпропионовой кислоты **9** с двумя молями пиридина (схема 6, см. рисунок).

Видимо, продукты замещения или же непрореагировавший трихлорангидрид, в водной фазе гидролизуются, дает  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -хлорфосфонук-

Схема 6.



9

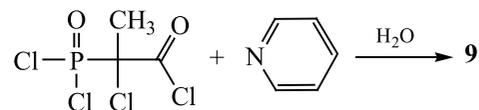
сусную кислоту, которая димеризуется и с пиридином образует указанную соль **9**. Это суждение было подтверждено экспериментально. Из смеси трихлорангидрида **1** и пиридина в водной фазе в течение 10 сут выпадают кристаллы соединения **9** (схема 7).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  также подтверждают структуру соединения **9**. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) дублет при 1.67 м. д. с  $^3J_{\text{HP}} = 13.5$  Гц характеризует метильную группу, протоны пиридинового ядра резонируют сигналами при 7.88, 8.41 и 8.58 м. д. Синглет в области 4.70 м. д. следует отнести к ОН-группам. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрируются сигналы при 24.44 ( $\text{CH}_3$ ), 64.17 и 65.93 (РС), 127.28, 140.95 и 147.01 (пиридин), 173.17 м. д. (СООН).

Взаимодействие трихлорангидрида **1** с гидроксидом гуанидина в хлороформе при температуре 0–5°C приводит к образованию кристаллического аддукта. При добавлении к полученному аддукту метанола наблюдалось обильное выделение  $\text{HCl}$  и исчезновение кристаллов. Полученную массу выливали в ледяную воду. Через несколько дней наблюдалось образование кристаллического продукта, который, по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , представляет собой С-метильный эфир  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -фосфонпропионовой кислоты **10**. Можно предположить, что образующийся аддукт, по аналогии с реакцией ацилирования тиомочевины [11], распадается на исходные, которые в нашем случае реагируя с метанолом и водой дает соединение **10** (схема 8).

Таким образом, нами установлено, что направление реакции алкоголиза трихлорангидрида  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -фосфорилпропионовой кислоты в значительной степени определяется природой спиртов. Если взаимодействие трихлорангидрида  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -фосфорилпропионовой кислоты с метанолом и этанолом протекает при температуре

Схема 7.



0–5°C с последовательным замещением атомов хлора при карбонильном углеродном атоме и фосфорильной группе и образованием полных эфиров фосфонкарбоновых кислот, то в случае аллилового и пропаргилового спиртов в аналогичных условиях происходит только замещение атома хлора у карбонильного углеродного атома. Замещение в фосфорильной группе возможно только при проведении реакции при комнатной и более высокой температуре. Реакцией трихлорангидрида  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -фосфорилпропионовой кислоты с бидентатными реагентами (мочевина, тиомочевина) в присутствии третичных аминов и в их отсутствие получены ранее неизвестные фосфонбарбитураты и ряд фосфорсодержащих гетероциклов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сняты на приборе Bruker AV-300 [300 ( $^1\text{H}$ ) и 75 ( $^{13}\text{C}$ ) МГц], внутренний стандарт – ТМС. Температуры плавления определяли прибором SMP 30. Рентгеноструктурный анализ выполнен снято на приборе SMART APEX II.

**Аллил-2-хлор-2-(дихлорфосфорил)пропионат (2а).** К смеси 2 мл аллилового спирта в 10 мл  $\text{CCl}_4$  при охлаждении (0–5°C) по каплям добавляли 3.0 г трихлорангидрида **1**. Полученную смесь перемешивали 1 ч при 5°C и столько же при комнатной температуре. После отгонки растворителя остаток фракционировали. Выход 3.9 г (78%), т. кип. 140–142°C (1 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4960. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.75 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 13.8$ ), 4.56 д (2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ ), 5.24 д. д (2H,  $\text{CH}_2=$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 1.5$ ,  $^3J_{\text{HH}}^{\text{A}} = 17.4$ ,  $^3J_{\text{HH}}^{\text{B}} = 8.9$ ), 5.76 д (1H,  $\text{CH}=\text{$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ ). Найдено, %:

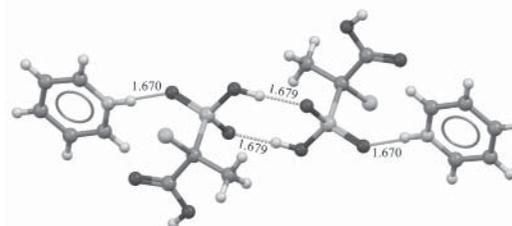
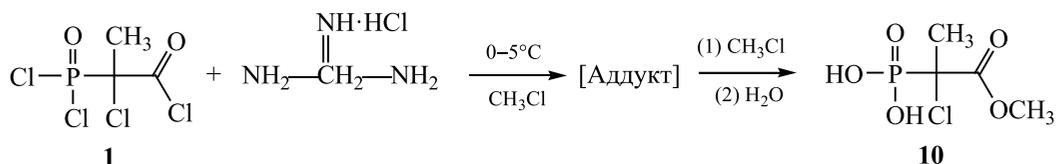

 Общий вид молекулы соли димера **9** с пиридином.

Схема 8.



Cl 40.31; P 11.46.  $C_6H_8O_3PCl_3$ . Вычислено, %: Cl 40.11; P 11.67.

**Пропаргил-2-хлор-2-(дихлорфосфорил)пропионат (26).** К смеси 4.5 мл пропаргилового спирта и 15 мл  $CCl_4$ , охлажденной ледяной водой, при перемешивании добавляли по каплям 3.5 г трихлорангидрида **1**. Полученную смесь перемешивали в течение 5 ч, после чего отгоняли растворитель. Остаток фракционировали. Выход 4.5 г (67%), т. кип. 140–142°C (1 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4965. Спектр ЯМР  $^1H$  (толуол- $d_8$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.80 д (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HP} = 22.2$ ), 2.26 с (1H,  $C\equiv CH$ ), 4.39 с (2H,  $OCH_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (толуол- $d_8$ ),  $\delta_C$ , м. д.: 23.16 ( $CH_3$ ), 54.66 ( $OCH_2$ ), 69.05 ( $C\equiv CH$ ), 75.74 ( $C\equiv$ ), 137.14 ( $CCH_3$ ), 163.64 ( $C=O$ ). Найдено, %: Cl 40.54; P 11.58.  $C_6H_6O_3PCl_3$ . Вычислено, %: Cl 40.41; P 11.76.

**1-Хлор-2-(дихлорфосфорил)проп-1-ен-1-илдиэтилфосфат (3).** К раствору 2 г триэтилфосфита в 10 мл толуола при охлаждении (8–10°C) и перемешивании добавляли 2.5 г трихлорангидрида **1**. Смесь перемешивали 2–3 ч при температуре 50–60°, затем в вакууме удаляли толуол, остаток перегоняли. Выход 3.2 г (71%), т. кип. 125°C (1 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4750. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.41 м (6H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH} = 7.2$ ), 2.12 д (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HP} = 7.2$ ), 4.12 м (4H,  $OCH_2$ ). Найдено, %: C 21.34; H 4.97; Cl 30.38; P 17.68.  $C_7H_{13}O_5P_2Cl_3$ . Вычислено, %: C 21.29; H 4.86; Cl 30.47; P 17.73.

**Реакция трихлорангидрида с мочевиной в присутствии пиридина.** К смеси 0.35 г мочевины и 1.3 г пиридина в 30 мл эфира при перемешивании и охлаждении (0–5°C) добавляли 2 г трихлорангидрида **1**. После 3-часового перемешивания к данной смеси по каплям добавляли 0.5 г метанола, затем смесь обрабатывали холодной водой. После отгонки эфира образовался густой сироп, кристаллизующийся при охлаждении с образованием **метил-2-хлор-2-(2,4-оксо-1,3-диазафосфетидин-2-ил)пропаноата (5)**, выход 0.79 г (47.8%), т. пл. 103–105°C. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.76 д (3H,  $CH_3$ ,  $J = 21.3$  Гц), 3.63 с (3H,  $OCH_3$ ),

7.48 уш. с (2H, 2NH). Найдено, %: C 28.57; H 3.74; Cl 16.69; N 13.42; P 14.68.  $C_5H_8O_4N_2PCl$ . Вычислено, %: C 28.50; H 3.80; Cl 16.86; N 13.30; P 14.72.

Из водной фазы выделяли кристаллы **3-метил-2-хлор-1,5-диазафосфоринан-4,6-дион-2-оксида (4)**, выход 0.69 г (42%), т. пл. 87–89°C. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.78 д (3H,  $PCCH_3$ ,  $^3J_{HP} = 21.3$ ), 3.9 д (3H,  $POCH_3$ ,  $^3J_{HP} = 12.1$ ), 5.64 уш. с (2H, NH). Найдено, %: C 28.12; H 3.54; Cl 16.62; N 13.52; P 14.38.  $C_5H_8O_4N_2PCl$ . Вычислено, %: C 28.50; H 3.80; Cl 16.86; N 13.30; P 14.72.

**2-[2-Хлор-2-(дихлорфосфорил)пропионил]-изотиомочевины гидрохлорид (6)** получали аналогично условиям из 1.5 г **1** и 0.5 г тиомочевины в 20 мл эфира в отсутствие пиридина. Выход 1.7 г (85%), т. пл. 180°C. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.76 д (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HP} = 13.8$ ), 6.25 уш. с (2H,  $NH_2$ ), 7.22 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м. д. ( $J$ , Гц): 25.15 д ( $CH_3$ ,  $^2J_{CP} = 9.3$  Гц), 77.94 д (PC,  $J_{CP} = 311.0$ ), 170.09, 180.6 (S–C=O). Найдено, %: Cl 42.19; N 8.43; P 9.28; S 9.63.  $C_4H_7N_2O_2PSCl_4$ . Вычислено, %: Cl 42.26; N 8.33; P 9.22; S 9.52.

**Метил-2-хлор-2-(4-имино-2-окси-1,3,2-тиазафосфетидин-2-ил)пропаноат (7)** получали аналогично из 1.5 г трихлорангидрида **1** и 1.1 г тиомочевиной в присутствии 1.5 г пиридина в 30 мл хлороформа с последующей обработкой полученной смеси 2 г метанола. Осадок отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход 0.89 г (34%), т. пл. 115–118°C. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.80 д (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HP} = 13.6$ ), 3.68 с (3H,  $OCH_3$ ), 5.47 уш. с (1H, NH), 9.21 уш. с (1H, NH=). Найдено, %: C 24.43; H 3.43; Cl 14.42; N 11.61; S 13.14; P 12.65.  $C_5H_8N_2O_3SPCl$ . Вычислено, %: C 24.74; H 3.29; Cl 14.63. N 11.54; S 13.19; P 12.78.

**Метил-2-хлор-2-[(2-амино-3-имино-3-метилтио)метилфосфорил]пропаноат (8).** Маточный раствор упаривали в вакууме досуха, остаток перекристаллизовывали из смеси  $DMCO-H_2O$  (1:1). Выход 1.3 г (50%), т. пл. 132°C. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.76 д (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HP} =$

13.6), 2.56 с (3H, SCH<sub>3</sub>), 3.68 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 3.71 д (3H, POCH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 18.0 Гц), 5.45 уш. с (1H, NH), 9.14 и 9.21 уш. с (1H, NH=). Найдено, %: С 30.76; Н 5.21; Cl 13.12; N 10.24; S 11.81. C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PSCl. Вычислено, %: С 30.82; Н 5.13; Cl 13.02; N 10.27; S 11.74.

**Реакция трихлорангидрида 1 с пиридином в водной фазе.** К смеси 2 г соединения 1 и 0.64 г пиридина в 20 мл эфира добавляли 20 мл дистиллированной воды. Полученную смесь выдерживали несколько дней, бесцветные монокристаллы соединения 9 отфильтровывали и сушили. Выход 1.6 г (96%), т. пл. 170°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O),  $\delta$ , м. д. (J, Гц): 1.66 д (6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.5), 7.90 т (4H, H<sup>3</sup>-пиридин, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6), 8.44 т (2H, H<sup>4</sup>-пиридин, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8), 8.59 д (4H, H<sup>2</sup>-пиридин, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.7). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O),  $\delta$ <sub>C</sub>, м. д. (J, Гц): 24.44 (CH<sub>3</sub>), 64.17, 65.93 д (PC, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 131.2), 127.30, 140.95, 147.01 (Py), 173.17 (C=O). Найдено, %: С 35.93; Н 4.21; Cl 13.43; N 5.14; P 13.62. C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>PCl. Вычислено, %: С 35.87; Н 4.11; Cl 13.27; N 5.23; P 13.59. Кристаллографические данные соединения 9 депонированы в Кембриджский банк рентгеноструктурных данных (CCDC 1909054).

**(1-Метокси-1-оксо-2-хлорпроп-2-ил)фосфоновая кислота (10).** К смеси 1.5 г гидрохлорида гуанидина в 30 мл хлороформа при охлаждении (0–5°C) и перемешивании добавляли 0.55 г трихлорангидрида 1. Смесь выдерживали при перемешивании 2 ч при данной температуре и столько же при комнатной температуре. Полученную кристаллическую массу при сильном охлаждении обрабатывали избытком метанола до полного растворения, затем обрабатывали водой. Из водной фазы после выдержки выпадали бесцветные кристаллы, которые отфильтровывали и сушили. Выход 1.15 г (56%), т. пл. 205°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O),  $\delta$ , м. д. (J, Гц): 1.73 д (3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.0 Гц), 3.62 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 4.69 с (2H, OH). Найдено, %: С 23.75; Н 3.92; Cl 17.48; P 15.34. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ClPO<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 23.70; Н 3.95; Cl 17.53; P 15.30.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исмаилов В.М., Москва В.В., Зыкова Т.В., Салахутдинов Р.А., Новрузов С.А. // ЖОХ. 1973. Т. 43. Вып.1. С. 212.
2. Исмаилов В.М., Москва В.В., Зыкова Т.В., Салахутдинов Р.А., Новрузов С.А. // ЖОХ. 1973. Т. 43. Вып.6. С. 1247.
3. Исмаилов В.М., Гулиев А.Н., Ахмедов Ш.Т. // Аз. хим. ж. 1978. № 6. С.79.
4. Исмаилов В.М., Москва В.В., Зыкова Т.В., Салахутдинов Р.А., Новрузов С.А., Разумов А.И., Ахмедов Ш.Т. // ЖОХ. 1974. Т. 44. Вып 12. С. 2616.
5. Москва В.В., Новрузов С.А., Зыкова Т.В., Разумов А.И., Исмаилов В.М. // Химия элементоорганических соединений. Л.: Наука, 1976. С. 181.
6. Исмаилов В.М., Юсубов Н.Н., Садыхова Н.Д., Мамедов И.А., Мамедбекова А.Р. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 7. С. 1153; *Ismailov V.M., Yusubov N.N., Sadykhova N.D., Mamedov I.A., Mamedbekova A.R.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 7. P. 1967. doi 10.1134/S1070363216070161
7. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений // М.: Мир, 1967. С. 361.
8. Соболевский Л.З., Гололобов Ю.Г., Федорова В.И. // Химия и применение ФОС. М.: Наука, 1962. С. 232.
9. Шабан Радван, Исмаилов В.М., Юсубов Н.Н., Гулиев А.Н. // Матер. III Респ. конф. молодых ученых-химиков, Баку, 1988. С. 196.
10. *Ismailov V.M., Allakhverdiyeva G.E., Sadikova N.D., Zubkov F.I., Usubov N.N.* // Book of Abstracts the Fourth Int. Sci. Conf. on Advances in Synthesis and Complexing, Moscow, 2017. Vol. 1. P. 199.
11. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллис. М.: Химия, 1983. С. 668.
12. Глотова Т.Е., Дворко М.Ю., Албанов А.И., Пропук Н.И. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып.1. С. 115; *Glotova T.E., Dvorko M.Y., Albanov A.I., Propuk N.I.* // J. Org. Chem. 2007. Vol. 43. N 1. P. 115. doi 10.1134/S1070428007010162

# Reactions of $\alpha$ -Chloro- $\alpha$ -phosphonopropionic Acid Trichloride with Nucleophilic Reagents

G. E. Allahverdiyeva, V. M. Ismailov, I. A. Mamedov, R. K. Askerov, and N. N. Yusubov\*

*Baku State University, Baku, AZ-1148 Azerbaijan*

*\*e-mail: yniftali@gmail.com*

Received February 27, 2020; revised June 25, 2020; accepted June 30, 2020

Alcoholysis of  $\alpha$ -chloro- $\alpha$ -phosphonopropionic acid trichloride with allyl and propargyl alcohols was studied. The reaction proceeds selectively at the carbonyl carbon atom. In the case of triethyl phosphite, the reaction occurs with the formation of  $\alpha$ -methyl- $\beta$ -diethylphosphatovinylphosphonic acid dichloride. A method was proposed for the synthesis of previously unknown phosphonobarbiturates and a number of other phosphorus-containing heterocycles based on the reaction of  $\alpha$ -chloro- $\alpha$ -phosphonopropionic acid trichloride with urea or thiourea in the presence of pyridine. In all cases, complex salts of pyridine with  $\alpha$ -chloro- $\alpha$ -phosphonopropionic acid were isolated from the aqueous phase. The reaction of the trichloride with dimethyl sulfoxide involves the sulfur and oxygen atoms.

**Keywords:** phosphonocarboxylic acid trichlorides, urea, thiourea, phosphites