

(ознакомительный фрагмент)

Министерство просвещения РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
им. А. И. ГЕРЦЕНА

Г. М. БАРАНОВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕКОТОРЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ НИТРОСПИРТОВ

(Органическая химия - №072)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание  
ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:  
Засл. деятель науки и техники  
доктор химических наук,  
профессор В. В. ПЕРЕКАЛИН

Доктор химических наук  
Т. А. МАСТРЮКОВА

Ленинград

1969

Министерство просвещения РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
им. А. И. ГЕРЦЕНА

Г. М. БАРАНОВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕКОТОРЫХ ФОСФОРГАНИЧЕСКИХ НИТРОСПИРТОВ

(Органическая химия - №072)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание  
ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:  
Засл. деятель науки и техники  
доктор химических наук,  
профессор В. В. ПЕРЕКАЛИН  
Доктор химических наук  
Т. А. МАСТРЮКОВА

Ленинград

1969

Работа выполнена на кафедре органической химии  
Ленинградского Государственного педагогического института  
им. А.И. Герцена

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор И.К. Коробицина  
доцент, канд. хим. наук П.М. Завлин

Ведущее предприятие -

Химико-фармацевтический институт

Защита состоится на химическом факультете Ленинградского  
ордена Трудового Красного Знамени Государственного  
педагогического института имени А.И. Герцена.

" " июль 1969 г.

Автореферат разослан: " 20 " мая 1969 г.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной  
библиотеке института. Ленинград, Д-186, Мойка 48,  
ЛГПИ им. А.И. Герцена.

Химия нитрофосфороорганических соединений - одна из интересных и малоизученных областей органической химии. Среди этих соединений могут быть найдены новые инсектициды, фунгициды, бактерициды и полупродукты для синтеза потенциально биогенных аминокилфосфорных производных и комплексонов. Однако методы синтеза алифатических нитрофосфороорганических соединений практически не разработаны.

Цель настоящей работы - изучение методов синтеза и превращений нитроалкилфосфонатов.

В настоящем исследовании найдено, что при конденсации нитроалканов с диалкилацилфосфонатами в присутствии основных катализаторов образуются с хорошим выходом  $O, O$ -диалкил- $\alpha$ -окси- $\beta$ -нитроалкилфосфонаты ( $FO^X$ ) нитроспирты). На основе этой реакции разработан препаративный способ получения этих соединений.

Наличие в молекуле  $FO$  нитроспирта трех реакционноспособных функциональных групп дало возможность превратить их в вещества, ранее неописанных классов  $FO$  соединений.

Так, из них были получены  $\alpha$ -окси- $\beta$ -аминоалкилфосфонаты (эфиры и свободные кислоты), а также  $FO$  нитроалкены.

X) фосфорорганические

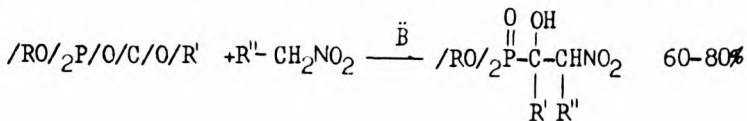
Как нами было установлено, реакция нитроалканов с трихлорацетилфосфонатами не останавливается на стадии образования нитроспирта, а идет с отщеплением хлористого водорода и перегруппировкой с образованием веществ фосфатной структуры.

Настоящая работа выполнена совместно с лабораторией ФОС ИНЭОС АН СССР (Зав. лабораторией академик М.И. Кабачник).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ  
 $\alpha$ -ОКСИ-  $\beta$ -НИТРОАЛКИЛФОСФОНОВЫХ  
 КИСЛОТ

I. Разработка метода синтеза O,O-диалкил-  
 $\alpha$ -окси-  $\beta$ -нитроалкилфосфонатов

Известно, что  $\alpha$ -кетофосфонаты обладают повышенной реакционной способностью в реакциях присоединения нуклеофильных агентов по сравнению с обычными кетонами вследствие электрофильности диалкилфосфоновой группы. Поэтому оказалась возможной конденсация нитроалканов с ацилфосфонатами в присутствии катализаторов-оснований:



(I) R CH<sub>3</sub>, R' CH<sub>3</sub>, R'' H; (II) R C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' CH<sub>3</sub>, R'' H;

(III) R i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' CH<sub>3</sub>, R'' H; (IV) R C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' CH<sub>3</sub>, R'' H;

(V) R C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R'<sup>1</sup>CH<sub>3</sub>, R''H; (VI) R i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>Cl, R''H;

(VII) R C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'<sup>1</sup>CH<sub>3</sub>, R''CH<sub>3</sub>; (VIII) R i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'<sup>1</sup>CH<sub>3</sub>, R''CH<sub>3</sub>;

(IX) R C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'<sup>1</sup>CH<sub>3</sub>, R''C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (X) R i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R'<sup>1</sup>CH<sub>3</sub>, R''C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;

В процессе подбора катализаторов, при котором широко использовалась тонкослойная хроматография, было найдено, что лучшими катализаторами среди органических оснований являются диэтиламин и тритон Б (ОН), очень - слабыми- пиперидин и пиридин и совершенно непригодными оказались водные или спиртовые растворы щелочей и основных солей. Последние разрушают как исходный α - кетофосфонат, так и образующийся ФО нитроспирт. Вследствие малой устойчивости исходных ацилфосфонатов большое значение также имел порядок прибавления катализатора.

Катализатор вводился в реакцию либо в смеси с нитроалканом, либо добавлялся по каплям к смеси исходных продуктов.

Малая пригодность обычных методов очистки и выделения образующихся ФО нитроспиртов (промывка водой, перекристаллизация, фракционная перегонка, сублимация и дробная перколяция) потребовала разработки химического метода очистки продуктов реакции от основных примесей. Наиболее удачной

оказалась предварительная обработка реакционной массы раствором бисульфита натрия. В тех случаях, когда эта обработка оказывалась недостаточной, применяли колоночную хроматографию на силикагеле восходящего типа с проточным методом проявления растворителями в порядке элюотропного ряда Траппе.

Реакция ацилфосфонатов с нитроалканами проводилась обычно в избытке нитроалкана с завершением реакции при нагревании в течение 2 часов при 50°C.

Проведенные исследования были суммированы и предложено два метода синтеза ФО нитроспиртов (способы "А" и "Б"), отличающиеся порядком смешения реагирующих веществ и способом обработки и очистки продукта реакции.

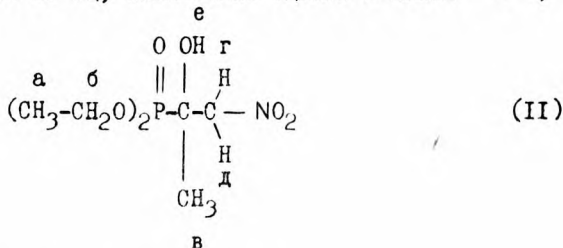
Индивидуальность полученных веществ проверяли с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках с незакрепленным слоем силикагеля.

Таким образом удалось разработать препаративный способ получения ФО нитроспиртов. Выходы нитроспиртов зависят от строения исходных компонентов и составляют 60-80%.

Строение ФО нитроспирта предполагает наличие двух активных атомов водорода у гидроксила и углерода, связанного с нитрогруппой. Анализ веществ (I-IV и VI) методом Чугаева-Черевитинова подтвердил наличие в них двух активных атомов водорода.

Все спектры ПМР ФО нитроспиртов подобны и полностью подтверждают предполагаемую структуру. Так, например, в

спектре вещества (II) (раствор в четыреххлористом углероде, при температуре 34°C, эталон гексаметилдисилоксан, рабочая частота 60 мг гц; химические сдвиги в шкале  $\delta$  )



обнаружены сигналы следующих протонов

1. Протоны  $\text{CH}_3$ -триплет ( $\delta = 1.34$  м.д.  $J_{\text{CH}_2\text{-CH}_3} = 7.45$  гц

2. Протоны  $\text{CH}_2$ -дублет квадруплетов ( $\delta = 4.07$  м.д.;  $J_{\text{CH}_2\text{-CH}_3} = 7.45$  гц  $J_{\text{CH}_2\text{O-P}^{31}} = 7.45$  гц). Так как  $J_{\text{CH}_2\text{-CH}_3} = J_{\text{CH}_2\text{O-P}^{31}}$ , то дублет

квадруплетов вырождается в мультиплет из пяти линий.

3. Протоны  $\text{CH}_3$ -дублет ( $\delta = 1.54$ ;  $J_{\text{CH}_3\text{-P}^{31}} = 15.66$  гц

4. Протон OH - группы - синглет ( $\delta = 5.64$  м.д.)

5. Протоны  $\text{CH}_2\text{NO}_2$  группы не эквивалентны; в результате образуется сложный мультиплет ( $\delta_{\text{H}^\Gamma} = 4.33$  м.д. и  $\delta_{\text{H}^\Delta} = 4.56$  м.д.  $J_{\text{H}^\Gamma\text{-H}^\Delta} = 10.08$  гц;  $J_{\text{H}^\Delta\text{-P}^{31}} = 8.00$  гц;  $J_{\text{H}^\Gamma\text{-P}^{31}} = 4.45$  гц).

В спектрах ПМР других веществ (I-IV) сигналы протонов OH групп имеют химический сдвиг  $\delta = 5.4\text{-}5.8$  м.д.

В ИК-спектрах ФО нитроспиртов полосы нитрогруппы



находятся в области 1552-1566  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{as}$ ) и 1363-1380  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_s$ ). Полоса гидроксильной группы (3191-3302  $\text{см}^{-1}$ ) размыта и сдвинута в сторону меньших частот по сравнению с частотой свободного гидроксила (3600  $\text{см}^{-1}$ ), что указывает на образование водородной связи. Частота колебаний фосфорильной группы (1240  $\text{см}^{-1}$ ) также занижена по сравнению с исходным ацилфосфонатом (1261  $\text{см}^{-1}$ ).

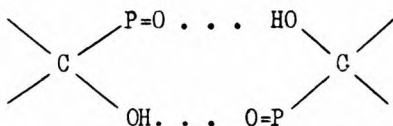
Для исследованных нами  $\Phi\text{O}$  нитроспиртов не обнаружено в ИК-спектрах характерного смещения полос колебаний нитрогрупп, что позволяет исключить образование водородной связи по кислороду нитрогруппы.

Вместе с тем, уменьшение интенсивности полосы поглощения фосфорильной группы при разбавлении и появление полосы 1260  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{P}=\text{O}$ , несвязанная водородной связью) позволяет утверждать, что в  $\Phi\text{O}$  нитроспиртах водородная связь образуется по кислороду фосфорильной группы.

С другой стороны уменьшение интенсивности полос колебания гидроксильной группы (3280  $\text{см}^{-1}$ ) при разбавлении и нагревании в растворах четыреххлористого углерода и хлороформа с одновременным появлением полосы колебаний свободной гидроксильной группы (3550  $\text{см}^{-1}$ ) указывает на участие ее в образовании межмолекулярных водородных связей. Таким образом, нами было доказано существование межмолекулярных водородных связей в  $\alpha$ -оксиалкилфосфонатах.

Измеренный криоскопически в бензоле молекулярный вес

веществ (II) и (III) указывает на преимущественное образование димерных структур.



Данные проведенных исследований позволили предположить, что в растворах  $\Phi\text{O}$  нитроспиртов устанавливается равновесие димерных и свободных молекул, причем, нагревание и разбавление растворов способствует распаду димерных молекул. Такой же эффект обнаруживают растворы в более полярных растворителях.

С целью расширения препаративных возможностей предложенной реакции, нами был разработан одностадийный метод получения  $\Phi\text{O}$  нитроспиртов из триалкилфосфитов без выделения промежуточного ацилфосфоната. Этот метод оказался наиболее пригодным для получения  $\text{O.O}$ -диэтил- $\text{I}$ -метил- $2$ -нитропропилфосфоната (VII).

Попытки ввести в реакцию с ацилфосфонатами такие нитроалканы как  $2$ -нитропропан, бромнитрометан, бромнитроэтан и нитроуксусный эфир не увенчались успехом, вероятно, из-за их малой активности и побочных реакций.

## 2. Реакция $\text{O.O}$ -диэтилбензоилфосфоната с нитрометаном

Реакция бензоилфосфоната с нитрометаном в присутствии основных катализаторов происходит, как правило, с разрывом

веществ (XXIII; XIV) на фунгицидную активность по отношению к мильды винограда и пирикулярриоза риса дали положительные результаты.

## В Ы В О Д Ы

1. Предложен и разработан метод синтеза неопisanного ранее класса соединений – фосфорорганических нитроспиртов, получающихся конденсацией диалкилацилфосфонатов и нитроалканов в присутствии катализаторов-оснований. Установлено, что к наилучшим катализаторам относятся диэтиламин и тритон Б(ОН).

2. Установлено, что диалкилбензоилфосфонаты, в отличие от диалкилацилфосфонатов, реагируют с нитроалканами в присутствии оснований с расщеплением С-Р связи. Диалкилбензоилфосфонат образует ФО нитроспирт при взаимодействии с натриевым производным нитрометана в растворе ледяной уксусной кислоты.

3. Исследование ИК-спектров нитроспиртов указывает на наличие межмолекулярных водородных связей с образованием преимущественно димерных структур.

4. Изучена возможность фосфонат-фосфатной перегруппировки для ФО нитроспиртов. Показано, что перегруппировка в изученных условиях не идет, а происходит разрыв С-Р связи.

5. Установлено, что  $\Phi O$  нитроспирты легко ацетируются уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты.

6. Восстановлением  $\Phi O$  нитроспиртов водородом в присутствии никеля Ренея получен новый класс соединений  $\alpha$ -окси- $\beta$ -аминоалкилфосфонаты, которые вследствие малой устойчивости выделены в виде пикратов.

7. Гидролизом  $\alpha$ -окси- $\beta$ -аминоалкилфосфонатов в кислой среде получена  $\alpha$ -окси- $\beta$ -аминоизопропилфосфоновая кислота.

8. Отщеплением уксусной кислоты от ацетильных производных  $\Phi O$  нитроспиртов синтезированы нитроалкенфосфонаты и изучены их свойства.

9. Реакцией нитрометана с трихлорацетилфосфонатами в присутствии органических аминов получены ненасыщенные нитроалкилфосфаты, представляющие интерес в качестве возможных инсектоfungицидов.

Основные результаты работы опубликованы в следующих статьях:

I. Т.А.Мастрюкова, Г.М.Баранов, В.В.Перекалин и М.И.Кабачник. Авт.свидетельство I86462 (1965); Бюл.изобр. №19 (1966).

2. Т.А.Мастрюкова, Г.М.Баранов, В.В.Перекалин и М.И.Кабачник, Докл. АН СССР 171, 1341 (1966).
3. Г.М.Баранов, Т.А.Мастрюкова, В.В.Перекалин, Научно-теоретическая конференция, посвященная 50-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Ленинград, ЛГПИ ис.А.И.Герцена, 1967, стр.23.
4. Г.М.Баранов и Т.А.Мастрюкова, XXI Герценовские чтения, тезисы докладов, Ленинград 1968 г., стр.38.
5. Т.А.Мастрюкова, Г.М.Баранов, В.В.Перекалин и М.И.Кабачник. Изв.АН СССР, Сер. хим. 1968, 2842.
6. Г.М.Баранов, Т.А.Мастрюкова, В.В.Перекалин, М.В.Пономаренко и М.И.Кабачник, Изв.АН СССР. Сер.хим.1969,179.
7. Г.М.Баранов, В.В.Перекалин, М.В.Пономаренко и И.А.Орловский. Сб. трудов IV конференции ФОС, Казань 1969 г. (в печати).

Результаты работы были доложены на следующих конференциях и совещаниях:

1. Научно-теоретическая конференция, посвященная 50-летию Великой Октябрьской социалистической революции. (Ленинград 1967 г.).

2. XXI Герценовские чтения (Ленинград 1967 г.)

3. Заседание ВХО им.Д.И.Менделеева (февраль 1969 г.).