

0722648 -1

На правах рукописи

РОМАНОВ Сергей Владимирович

**2-R-1,3-ДИОКСАБЕНЗО[e]ФОСФОРИН-4-ОНЫ  
В РЕАКЦИЯХ С СОЕДИНЕНИЯМИ,  
СОДЕРЖАЩИМИ  
КРАТНЫЕ СВЯЗИ C=O, C=N И C=C**

02.00.08 - химия элементоорганических  
соединений

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Казань - 2001

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементо-органических соединений химического факультета Казанского государственного университета.

Научные руководители:

доктор химических наук,  
профессор И.В. Коновалова

**НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
КФУ**



0000977508

кандидат химических наук,  
доцент Л.М. Бурнаева

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
А.Р. Бурилов

кандидат химических наук,  
В.Г. Сахибуллина

Ведущая организация:

Казанский государственный  
технологический университет

Защита состоится "28" июня 2001 г. на заседании диссертационного Совета К 212.081.04 по химическим наукам Казанского государственного университета (г. Казань, ул. Кремлевская (ранее ул. Ленина), 18, КГУ, Бутлеровская аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГУ.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская (ранее ул. Ленина), 18, Научная часть КГУ.

Автореферат разослан " 28 " мая 2001 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета,  
кандидат химических наук

А.Г. Зазыбин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Гетероциклические производные фосфора привлекают внимание исследователей благодаря различным областям их практического использования и широкими возможностями их применения в органическом синтезе. Среди них особенно выделяются гетероциклы, содержащие макроэргические связи, такие как Р-О-С(О), перспективные для полифункционализации органических соединений, то есть, одновременного выполнения нескольких синтетических операций (например, ацилирование, фосфорилирование, конденсация). Сочетание в одной молекуле Р-гетероцикла нуклеофильного атома фосфора и реакционноспособной ангидридной связи является важной предпосылкой, позволяющей использовать такие Р-гетероциклы в реакциях с соединениями, содержащими кратные связи, поскольку при этом возникает возможность раскрытия ангидридной связи на различных стадиях взаимодействия. Такими Р-гетероциклами, содержащими активные связи Р-О-С(О), являются фосфорилированные производные природных гидроксикарбоновых кислот (салициловой, миндальной, молочной), которые в последние годы начали интенсивно применяться для синтеза функционально замещенных семичленных гетероциклов — фосфорсодержащих аналогов бензооксазепинов, обладающих высокой биологической активностью. Однако, имеющиеся данные отрывочны и не позволяют рассматривать взаимодействие фосфорилированных производных гидроксикарбоновых кислот с соединениями, содержащими кратные связи, в качестве общего метода синтеза бензофосфепинов. Так, отсутствуют данные по реакциям с соединениями, содержащими кратные связи С=С, имеется всего лишь несколько примеров использования соединений со связями С=N. В качестве карбонильных соединений исследованы лишь такие высокоактивные, как гексафторацетон, хлораль, бромаль и некоторые другие. Эти результаты не позволяют с достаточной степенью достоверности прогнозировать поведение смешанных циклических ангидридов фосфористой и гидроксикарбоновых кислот в реакциях с соединениями, содержащими активированные кратные связи.

**Цель работы.** 1) разработка метода синтеза семичленных Р-гетероциклов на основе реакций расширения фосфоринанового цикла фосфорилированных производных салициловой кислоты под действием карбонильных соединений и иминов, 2) исследование реакционной способности смешанных ангидридов салициловой и фосфористой кислот в реакциях с соединениями, содержащими активированные кратные связи С=C.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** В работе впервые проведено систематическое исследование реакций бензо[e]фосфорин-4-онов, содержащих экзоциклические донорные и акцепторные заместители у атома фосфора, с эфирами арилкарбонилфосфоновых и трифторпировиноградной кислот, с эфирами иденовых производных  $\beta$ -дикарбонильных соединений, пентафторбензальдегидом, основаниями Шиффа, содержащими фторированные заместители. Выявлены условия и реагенты, позволяющие с высокой степенью регио- и стереоселективности получать 6,7-бензо-1,4,2-оксазифосфеины, 6,7-бензо-1,3,2-диоксафосфеины, 6,7-бензо-1,2-оксафосфеины, 6,7-бензо-1,3,2- $\lambda^4$ -диоксафосфоринаны с экзоциклической связью P-C или 6,7-бензо-1,3,2- $\lambda^5$ -диоксафосфоринаны, производные бензофуранонов.

Впервые разработан метод синтеза новых семичленных гетероциклов — 6,7-бензо-1,2-оксафосфеинов на основе реакций салицилфосфонитов и -амидофосфитов с соединениями, содержащими активированные кратные связи C=C, с высокой региоселективностью.

На основе реакций салицилфосфитов и фосфонитов с основаниями Шиффа разработан способ синтеза 6,7-бензо-1,4,2-оксазифосфеинов. Показана гидролитическая неустойчивость 2-фторалкокси-2-оксо-6,7-бензо-1,4,2-оксазифосфеинов, легко переходящих в соединения со связью P-O-P.

Впервые обнаружены процессы, в которых при взаимодействии с активными карбонильными соединениями происходит сохранение фосфоринанового цикла исходного салицилфосфита.

Практическая значимость работы заключается в разработке новых подходов к синтезу разнообразных пяти-, шести-, семичленных P-гетероциклов, а также производных бензофуранонов, содержащих экзоциклический фосфорный заместитель.

Полученные результаты позволяют предсказать поведение соединений с кратными связями C=O, C=N и C=C в реакциях с циклическими фосфорилированными производными гидроксикарбоновых кислот.

**На защиту выносятся:**

результаты реакций 2-R-1,3-диоксабензо[e]фосфорин-4-онов с эфирами арилкарбонилфосфоновых и трифторпировиноградной кислот, с эфирами иденовых производных малоновой и ацетоуксусной кислот, основаниями Шиффа, содержащими фторированные заместители и пентафторбензальдегидом;

результаты спектральных исследований семичленных гетероциклов; регио- и стереохимический анализ диастереомерного состава полученных гетероциклов.

**Апробация работы и публикации.** Результаты работы докладывались и обсуждались на VII всероссийской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 1997 г.), на молоджном симпозиуме «Химия фосфорорганических соединений» (С.-Петербург, 1997 г.), на научной конференции «Химия и применение фосфор-, сера и кремнийорганических соединений» (С.-Петербург, 1998 г.), на всероссийской конференции «Химия фосфорорганических соединений и перспективы ее развития на пороге XXI века» (Москва, 1998 г.), на XVI международном Менделеевском конгрессе «Теоретическая и прикладная химия» (Москва, 1998 г.), на XIV международной конференции «Химия фосфора» (США, Цинцинати 1998 г.), на научной конференции «Органический синтез и комбинаторная химия» (Москва, 1999 г.), на молодежной научной школе по органической химии (Екатеринбург, 1999 г.), на II международной конференции молодых ученых «Актуальные тенденции в органическом синтезе на пороге новой эры» (С.-Петербург, 1999 г.), на VII всероссийской конференции по металлоорганической химии «Горизонты органической и элементоорганической химии» (Москва, 1999 г.), на XII международной конференции «Химия фосфорорганических соединений» (Киев, 1999 г.), на III всероссийской конференции «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях» (Казань, 2000 г.), на XI всероссийской студенческой конференции «Проблемы теоретической и прикладной химии» (Екатеринбург, 2001 г.).

Печатные работы опубликованы в соавторстве д.х.н., проф. И.В. Коноваловой, д.х.н., проф. В.Ф.Мионовым, к.х.н., доц. Л.М.Бурнаевой, к.х.н. Г.А.Хлопушиной, которые принимали участие в обсуждении полученных результатов, а также д.х.н. Т.А.Зябликовой, к.ф.-м.н. Н.М.Азанчеевым, д.х.н. И.А.Литвиновым, к.х.н. А.Т.Губайдуллиным, которые принимали участие в интерпретации спектральных данных и результатов РСА. Основная часть экспериментальных данных, анализ и интерпретация спектров и полученных результатов, выводы и обобщения выполнены диссертантом.

По теме диссертации опубликовано и находится в центральной химической печати 8 статей и 15 тезисов докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав и выводов. Первая глава является литературным обзором, рассматривающим новейшие данные по реакциям производных трехвалентного фосфора с соединениями, содержащими кратные связи. Во второй главе представлен анализ результатов собственных исследований. В третьей главе описан эксперимент. Диссертация изложена на 165 страницах, содержит 29 таблиц и 20 рисунков.

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементо-органических соединений Казанского государственного университета в соответствии с координационным планом РАН по направлению 2.12 - химия элементо-органических соединений (N государственной регистрации 01960001505), при поддержке Фонда ведущих научных школ РФ (грант 00-15-97424), программы "Университеты России - фундаментальные исследования" (грант 015.05.01.17), программа CRDF и Министерства образования РФ «Фундаментальные исследования и высшее образование» (REC-007).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

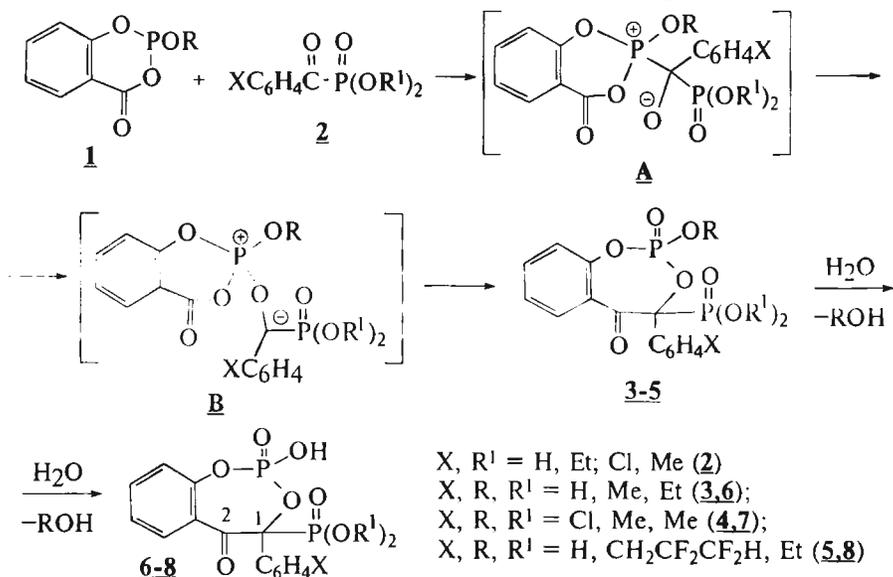
### Взаимодействие 2-R-1,3-диоксабензо[e]фосфорин-4-онов с диалкиловыми эфирами арилкарбонилфосфоновых кислот

Взаимодействие 2-RO-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов с карбонильными соединениями, активированными электроноакцепторными заместителями, является удобным подходом к получению семичленных фосфорсодержащих гетероциклов — 2-R-2,5-диоксо-6,7-бензо-1,3,2- и 2-R-2,5-диоксо-6,7-бензо-1,4,2-диоксафосфепинов. Продолжая поиск новых реагентов, способных приводить к образованию продуктов расширения исходного шестичленного фосфорсодержащего гетероцикла до семичленного, нами впервые вовлечены во взаимодействие с салицилфосфитами **1** диалкиловые эфиры арилкарбонилфосфоновых кислот **2**.

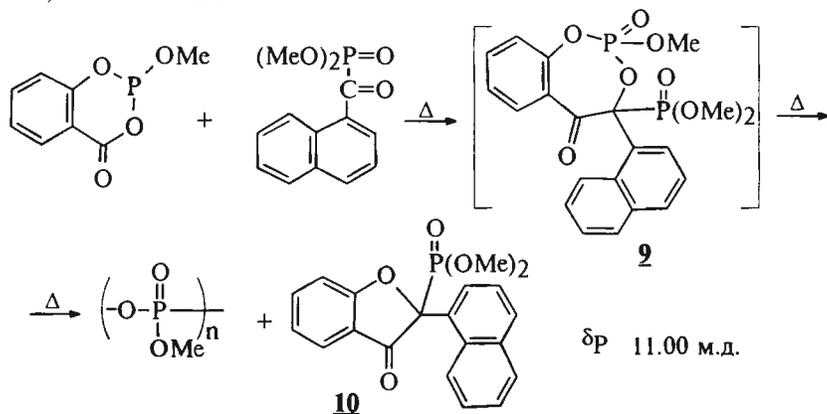
Взаимодействие соединений **1** и **2** осуществляется при нагревании и приводит к образованию 4-диалкоксифосфонозамещенных производных 6,7-бензо-1,3,2-диоксафосфепинов **3-5** в виде смесей двух диастереомеров, которым в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  соответствуют две группы сигналов — ( $\delta_{\text{P}} 11 \div 13$  м.д.,  $^3\text{J}_{\text{PP}} 36 \div 51$  Гц) ( $\delta_{\text{P}} -6 \div -11$  м.д.,  $^3\text{J}_{\text{PP}} 36 \div 51$  Гц). Строение продуктов **3-5** было доказано методами спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . В спектрах в области высоких полей имеются по два дублета дублетов с  $\delta_{\text{C}} 90.0-90.4$  м.д ( $\text{C}^1$  д.д.,  $^1\text{J}_{\text{PC}} 167-172$  и  $^2\text{J}_{\text{POC}} 9-10$  Гц), а в низкопольной области  $\delta_{\text{C}} 191-193$  м.д присутствуют сигналы, характерные для кетонного углерода  $\text{C}^2$ .

Реакция начинается, по-видимому, с атаки атома фосфора на углерод карбонильной группы соединения **2**. В условиях реакции (110-140°C), возникающий биполярный ион **A** легче претерпевает перегруппировку в биполярный ион **B**, чем атакует атом углерода экзоциклической карбонильной группы. Последнее направление осуществляется с участием биполярного иона **B** и завершается образованием

1,3,2-диоксафосфеинов **3-5**. Процесс циклизации в соединения **3-5** обладает высокой региоселективностью и средней стереоселективностью, так как образуется смесь диастереомеров  $d_1$  и  $d_2$  (2 : 1).

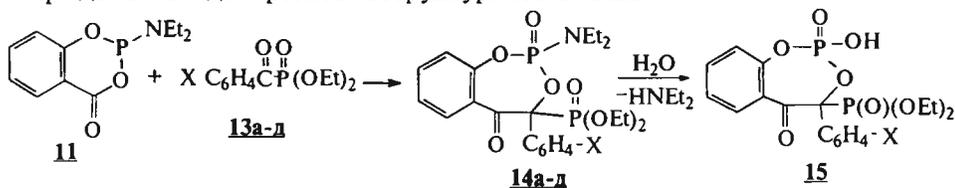


Необычной особенностью фосфеинов оказалась легкая способность подвергаться селективному гидролизу при 20°C, в результате которого отщепляется молекула спирта; 1,3,2-диоксафосфеиновый цикл при этом не затрагивается. Гидроксифосфеины **6-8** были выделены в кристаллическом виде и их строение доказано данными ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , ИКС и РСА.



При наличии в кетофосфонате громоздкого нафтильного заместителя был получен продукт элиминирования фосфорсодержащего фрагмента промежуточного 1,3,2-диоксафосфепина **9** — 2-диметоксифосфорилбензофуранон-3 **10**. Строение продукта было доказано данными ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  и РСА.

Исходя из описанной выше схемы взаимодействия салицилфосфитов **1** с арилкарбонилдиалкилфосфонатами **2** можно было предположить, что на стадии образования биполярного иона **A** фосфонат-фосфатной перегруппировке способствуют акцепторные заместители у атома фосфора и акцепторные группы в исходном кетофосфонате. С целью возможного изменения региохимического результата этих реакций к атому фосфора салицилфосфита были введены донорные заместители, такие как  $\text{NEt}_2$  и Ph. Так, реакции салициламидофосфита **11** с замещенными диэтиловыми эфирами *para*-бром-, *para*-хлор-, *para*-метил, *ortho*-бром- и *ortho*-хлорбензоилфосфоновых кислот **13** осуществляются в мягких условиях и во всех случаях наблюдается экзоэффект ( $5\text{--}10^\circ\text{C}$ ). В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$  реакционных смесей присутствуют четыре дублета в областях  $\delta_{\text{P}} 11 \pm 1$  м.д. примерно одинаковой интенсивности с константами 20-45 Гц, то есть, образовывались два бифосфорных продукта. Анализ спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  показывает, что в полученных соединениях **14а-д** отсутствует фрагмент  $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ , зато в области 87-92 м.д. имеются два дублета дублетов с сильно различающимися константами  $J(\text{PC})$  (167-170 и 7-9 Гц). Такие величины говорят о том, что одна константа — прямая ( $^1J_{\text{PC}}$ ), а другая — вицинальная ( $^3J_{\text{POCP}}$ ), то есть, имеется фрагмент  $\text{P}-\text{C}-\text{O}-\text{P}$ . Таким образом, эти данные однозначно указывают на образование изомерных 1,3,2-диоксафосфепинов ( $d_1$ ,  $d_2$ ). Продукт **14г** был выделен в кристаллическом виде и его строение подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.



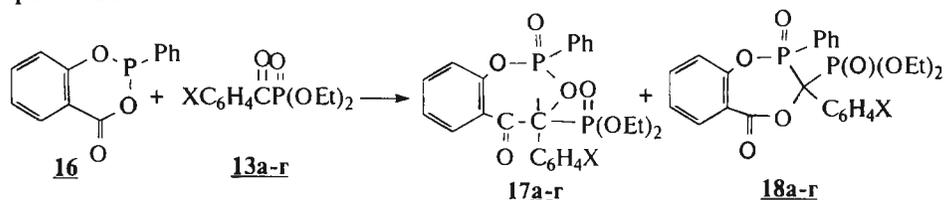
X = 4-Cl (**13a**), 4-Br (**13б**), 4-Me (**13в**),  
2-Cl (**13г**), 2-Br (**13д**).

	$\delta_{\text{P}}$	$d_1$	$d_2$	
		10.11-11.03 м.д.	5.63-6.17 м.д.	53-51%
		10.21-11.89 м.д.	-1.05-2.19 м.д.	47-49%

При повторении эксперимента в некоторых случаях, кроме двух изомерных 1,3,2-диоксафосфепинов (**14**,  $d_1$ ,  $d_2$ ) иногда образовывался

еще один бифосфорный продукт **15**, также содержащий фрагмент P—O—C—P, причем в виде одного изомера с  $\delta_p$  11÷12 и  $-9\div-8$  м.д. Природа этого соединения была выяснена при проведении гидролиза реакционной массы в ацетоне — им оказался 2-гидроксифосфепин **15**.

Таким образом, взаимодействие кетофосфонатов с салициламидофосфитом **11**, также как и с соединениями **1**, приводит к образованию 1,3,2-диоксафосфепинов с высокой регио- и средней стереоселективностью, причем в обоих случаях образующиеся фосфепины являются неустойчивыми к гидролизу и способны переходить в соответствующие 2-гидроксипроизводные. Чтобы избежать возможности легкого гидролиза экзоциклического заместителя у атома фосфора и изменить региохимический результат, были исследованы реакции кетофосфонатов с 4-диоксо-2-фенил-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринаном **16**, который содержит более донорный заместитель у атома фосфора. Использование этого соединения могло бы привести к образованию 1,4,2-диоксафосфепинов.



X = 4-H (**13a**), 4-Cl (**13b**), 4-Br (**13в**), 4-Me (**13г**)

Реакции фенилфосфонита **16** с кетофосфонатами **13** протекают с образованием смеси трех бифосфорных продуктов, которым в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  соответствуют сигналы ( $\delta_p$ , м.д.):  $d_1$  12.17÷11.95 и 11.40÷10.86 два д ( $^3J_{\text{PCOP}}$  43-36 Гц),  $d_2$  13.82÷12.89 и 11.38÷10.86 м.д. два д ( $^3J_{\text{PCOP}}$  30-27 Гц),  $d_3$  34.09÷34.27 и 9.07÷9.42 м.д. два д ( $^3J_{\text{PCOP}}$  25-26 Гц). Соотношение продуктов следующее — 52-47 % ( $d_1$ ) 45-43 % ( $d_2$ ) и 5-8 % ( $d_3$ ). После высаживания продуктов диэтиловым эфиром были получены кристаллы, которые после перекристаллизации из ацетона оказались индивидуальными диастереомерами  $d_1$  1,3,2-диоксафосфепинов **17**, структура которых была доказана методами ЯМР спектроскопии и РСА. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  в области 91-92 м.д. присутствуют сигналы атомов углерода  $\text{C}^1$  фосфепинового цикла с константами ( $^1J_{\text{PC}}$  166-168 и  $^3J_{\text{PCOP}}$  10.0-10.5 Гц), характерными для 1,3,2-диоксафосфепина. После отделения основного изомера  $d_1$  в фильтрате остались преимущественно продукты  $d_2$  и  $d_3$ . Принимая во внимание данные спектра ЯМР  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ , мы предположили, что изомер  $d_3$  является

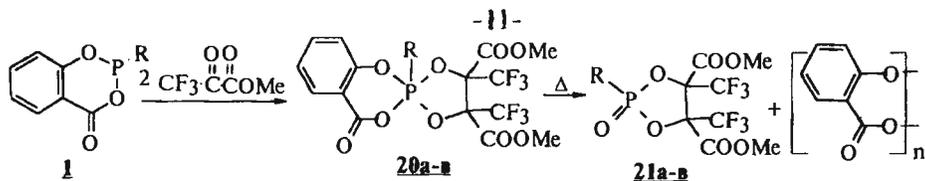
1,4,2-диоксафосфепином **18**. Из-за малого содержания продукта  $d_3$  выделить его не удалось. Однако о его образовании свидетельствуют спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  этих фильтратов. В высокопольной области спектра (83-86 м.д.) присутствуют дублеты дублетов ( $^1J_{\text{PC}}$  152-160 и  $^1J_{\text{PC}}$  85-90 Гц), характерные для углерода фрагмента P-C-P. Строение продукта  $d_2$  было установлено методами спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ . В спектрах также присутствуют сигналы углерода фрагмента POCP с  $\delta_{\text{C}}$  91-98 м.д с различающимися константами ( $^1J_{\text{PC}}$  162-163 и  $^2J_{\text{POC}}$  9.5-10.0 Гц) Этот факт свидетельствует о том, что продукт  $d_2$  является вторым диастереомером 1,3,2-диоксафосфепина **17**, отличающимся от изомера  $d_1$  ориентацией заместителей у асимметрических центров молекулы.

Таким образом, реакция салициловых производных фосфористой кислоты, содержащих как акцепторные, так и донорные заместители у атома фосфора, с кетофосфонатами является удобным методом получения 4-диалкоксофосфорил-1,3,2-диоксафосфепинов и отличается высокой региоселективностью.

### **Реакция 2-R-1,3-диоксабензо[e]фосфорин-4-онов с метил-2-оксо-3,3,3-трифторпропионатом**

Наибольший интерес представляют реакции салицилфосфитов, в которых могут образовываться продукты расширения исходного фосфоринанового цикла – 1,3,2-диоксафосфепины, поскольку здесь реализуется важный для органического синтеза процесс – образуется новая связь C-C. Метилловый эфир трифторпировиноградной кислоты **19** является близким по структуре к диалкиловым эфирам арилкарбонилфосфоновых кислот соединением, отличающимся высокой реакционной способностью в реакциях с производными P(III).

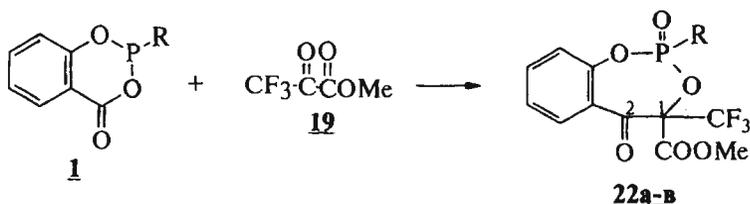
Оказалось, что в зависимости от условий проведения реакций, а также порядка смешения реагентов образуются либо спирофосфораны **20** либо 1,3,2-диоксафосфепины **22**. Так, при низкой температуре (-40 °C) и прибавлении салицилфосфитов **1** к карбонильному соединению **19** основными продуктами (90-95%) являются спирофосфораны **20**. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  им соответствуют три синглета в области  $\delta_{\text{P}}$ , м.д.: -35.4÷-36.8 и -55.1÷-56.8 ( $d_1$ ,  $d_2$  и  $d_3$ ) в зависимости от заместителя у атома фосфора. При нагревании спирофосфораны способны отщеплять салициловый фрагмент и переходить в соответствующие 1,3,2-диоксафосфолины **21**, которым в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  соответствуют сигналы с  $\delta_{\text{P}}$  12÷14 м.д. На примере реакций модельных соединений (триметилфосфита и 2-этокси-1,3,2-диоксафосфолана) с трифторпропионатом **19** показано, что образуются смеси трех изомеров, причем изомерия



R = OMe (**21a**), Ph(**21b**), OEt(**21c**)

вызвана не только относительным расположением групп CF<sub>3</sub> в цикле (цис- и транс-), но и ориентацией экзоциклического радикала при атоме фосфора относительно этих групп. Строение продуктов доказано методами ЯМР <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H и ИКС.

При медленном добавлении эфира **19** к фосфиту **1** при 80-100°C основными продуктами являются 1,3,2-диоксафосфепины **22** в виде смеси двух диастереомеров. Их строение было подтверждено данными ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P и ИКС. В спектрах ЯМР <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H} им соответствуют сигналы с δ<sub>p</sub> -9 ÷ -12 м.д. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C присутствуют характерные сигналы 1,3,2-диоксафосфепинового цикла (C<sup>1</sup> 82-85 и C<sup>2</sup> 182-187 м.д) с соответствующей тонкой структурой.



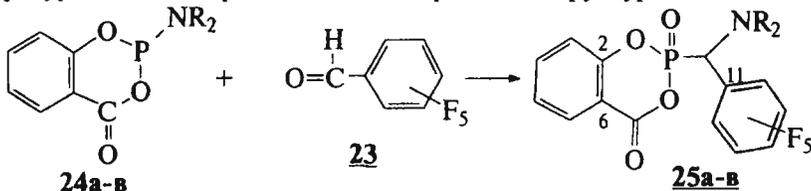
R = OMe (**22a**), Ph(**22b**), OEt(**22c**)

Таким образом, взаимодействием метилового эфира трифторпировиноградной кислоты **19** с салицилфосфитами можно получить как спироциклические фосфораны, так и 1,3,2-диоксафосфепины с высокой степенью региоселективности.

### Реакция 2-R-1,3-диоксабензо[е]фосфорин-4-онов с пентафторбензальдегидом

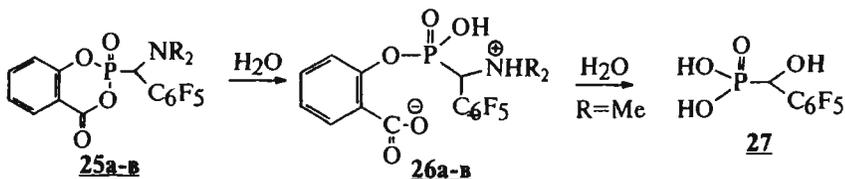
Известно, что при использовании в качестве карбонильных соединений хлораля и бромаля основным продуктом реакций с салицилфосфитами является либо 1,4,2-диоксафосфепин, либо винилфосфонат. Продолжая разработку метода синтеза несимметричных фосфорсодержащих семичленных гетероциклов, казалось целесообразным исследовать реакции с галогенсодержащими альдегидами на примере пентафторбензальдегида **23**. В качестве салицилфосфитов нами

были выбраны 2-OR- и 2-R<sub>2</sub>N-производные **1,24**. Реакции пентафторбензальдегида с фосфитами **1** не привели к однозначным результатам. В отличие от этого, реакции с салициламидофосфитами **24** осуществлялись в мягких условиях в растворе хлористого метилена и приводили к образованию одного продукта. После удаления растворителя в ряде реакций были выделены кристаллические вещества **25** с выходом 70-97 %. В спектре ЯМР <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H} этих соединений присутствуют сигналы с δ<sub>p</sub> 12.94-18.15 м.д. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H наряду с сигналами протонов амидных групп присутствуют характерные дублеты с δ 4.97-5.45 м.д. (<sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 20-25 Гц), соответствующие протону фрагмента PCH. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C кроме сигналов, принадлежащих аминной группе присутствует сигнал углерода фрагмента PCH (δ<sub>c</sub> 48-49 м.д, д.д. <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> 148-150 и <sup>1</sup>J<sub>HC</sub> 137-135 Гц), а соответствующие *unco*-углероды проявляются в виде дублетов в областях с δ<sub>c</sub> 140-142 (C<sup>2</sup> <sup>2</sup>J<sub>POC</sub> 7-8), 114-115 (C<sup>6</sup> <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub> 4.8) и 97-98 м.д. (C<sup>11</sup> <sup>2</sup>J<sub>PCC</sub> 3.0-4.0 Гц). На основании имеющихся данных продуктам была приписана структура 2-(R,R-аминопентафторфенил)метил-2,4-диоксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов **25**. Продукт **25б** был выделен в кристаллическом виде и его конфигурация подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.



R = Me (**24a**), Et (**24б**), (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (**24в**)

Одной из особенностей полученных продуктов является их склонность к гидролизу. Так, при растворении в ДМСО или ацетоне без предохранения от влаги происходит раскрытие цикла и образование соответствующих солей **26**. В случае с диметиламидосалицилфосфитом **24a** при перекристаллизации из ацетона образуется продукт полного гидролиза – гидроксипентафторбензилфосфоновая кислота **27**.

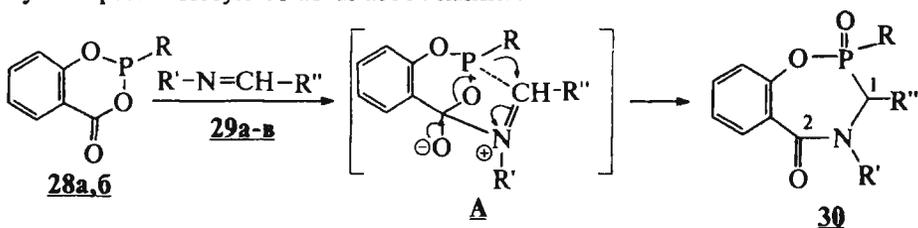


Таким образом, реакцией салициламидофосфитов с пентафторбензальдегидом можно легко получить продукты с сохранением салицилового цикла — 2-(диалкиламинопентафторфенил)метил-2,4-диоксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринаны 25.

### Реакции 2-R-1,3-диоксабензо[e]фосфорин-4-онов с соединениями содержащими кратную связь C=N

Среди соединений с кратной связью C=N только имин гексафторацетона был вовлечен в реакции с салицилфосфитами. Было установлено, что могут быть получены 1,4,2- и (или) 1,3,2-оксазафосфепины. В данной работе впервые исследованы реакции салицилфосфитов, содержащих как донорные, так и акцепторные заместители при атоме фосфора, с замещенными альдимидами. Взаимодействие протекало в мягких условиях и во ~~всех~~ случаях были получены 1,4,2-оксазафосфепины 30 в качестве единственных продуктов. Стереоселективность реакций составляет 70-90 % в зависимости от природы заместителя у атома азота.

Необходимо отметить, что бензальдегид, содержащий более электрофильный атом углерода в карбонильной группе по сравнению с таковым в группе C=N, не реагирует с салицилфосфитами 28 содержащими акцепторные заместители, даже при 100°C, тогда как имины 29, содержащие донорные заместители, реагируют с фосфитами 28 при комнатной температуре. Высокая реакционная способность иминов может быть объяснена тем, что в этих реакциях в качестве нуклеофила выступает атом азота имина.



R = OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H (28a), OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (28b)

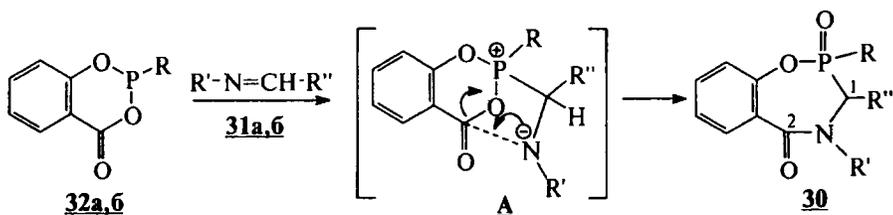
R', R'' = CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (29a), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (29b),

R', R'' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (29b)

Нуклеофильная атака имина на фосфит 28 происходит, по-видимому, через промежуточное образование биполярного иона A со связью N-C. Последующее взаимодействие атома фосфора с атомом углерода группы C=N и расщепление ангидридной связи P-O-C дают

конечные продукты реакции – 1,4,2-оксазафосфепины, структура которых была доказана методами ЯМР и РСА. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  продуктам соответствует удвоенный набор сигналов с химическими сдвигами  $\delta_{\text{P}}$  20-21 и 15-16 м.д. (2 : 1), что соответствует наличию двух диастереомерных форм 1,4,2-оксазафосфепинов **30**.

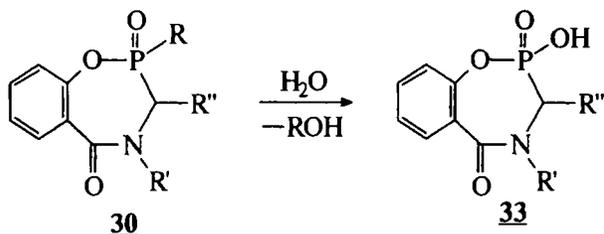
Оказалось, что имины **31**, содержащие акцепторные заместители у атомов азота и углерода, реагируют только с салицилфосфитами **32**, содержащими донорные заместители, и также приводят к образованию 1,4,2-оксазафосфепинов **30**. Эти данные о реакционной способности фосфитов с донорными заместителями у фосфора указывают на то, что скоростьопределяющая стадия включает нуклеофильную атаку атома фосфора на углерод связи  $\text{C}=\text{N}$ . В возникающем при этом биполярном ионе **A** осуществляется внутримолекулярное нуклеофильное замещение у карбонильного атома углерода, приводящее к подуктам **30**.



$\text{R} = \text{OCH}_3$  (**32a**),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**32b**)

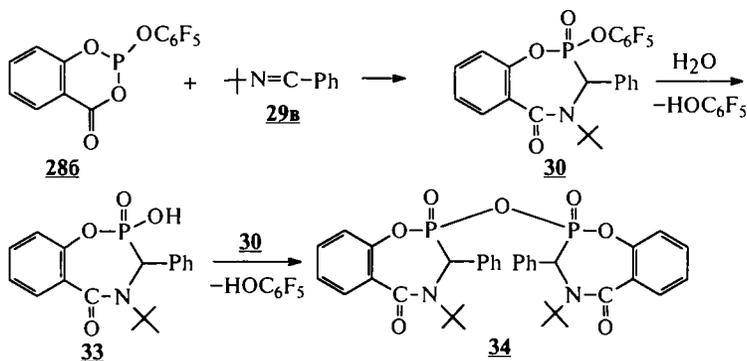
$\text{R}', \text{R}'' = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**31a**),  $2\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**31a**)

Структура всех полученных 1,4,2-оксазафосфепинов была доказана ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  и ИКС. В двух случаях были выделены индивидуальные изомеры и их строение подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. В ИК спектрах присутствует полоса поглощения в области  $1645\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний амидной карбонильной группы.



В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдаются дублеты в области  $\delta$  4-5 м.д. с константами  $^2J_{\text{PC}}\text{H}$  25-27 Гц. Углероды  $\text{C}^1$  и  $\text{C}^2$  проявляются в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  в области 48-55 и 166-167 м.д. соответственно, причем углерод  $\text{C}^1$  резонирует в виде дублета ( $^1J_{\text{PC}}$  131-150 Гц). Все полученные 1,4,2-оксазафосфепины **30** гидролизуются с отщеплением соответствующего спирта и образованием гидроксифосфепинов **33**, структура которых также подтверждена данными спектроскопии ЯМР.

Реакция салицилфосфита **286**, содержащего легко уходящую пентафторфенокси-группу, с *N*-трет-бутилимином **29в**, приводит к соединению со связью P-O-P **34**. Несмотря на присутствие четырех хиральных центров оно образуется в виде одного стереоизомера ( $\delta_{\text{P}}$  21.54 м.д.).



Ангидрид **34** возникает, по-видимому, путем двух последовательных реакций (гидролиз фосфепина **30** с образованием промежуточного фосфепина **33** и последующее взаимодействие с фосфепином **30**).

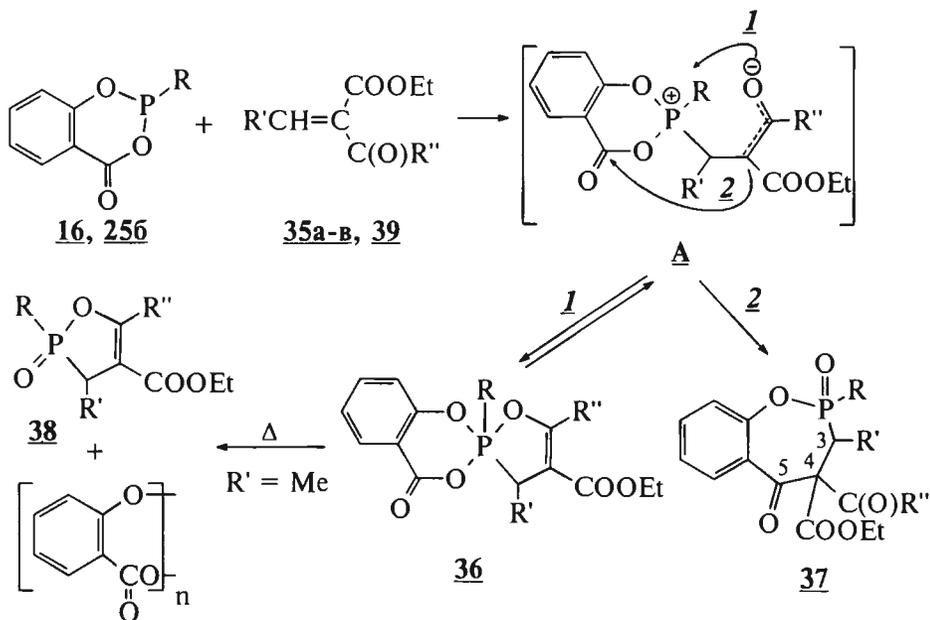
Таким образом, взаимодействие салицилфосфитов с алдимидами, является удобным и эффективным подходом к синтезу семичленных гетероциклов – 1,4,2-оксазафосфепинов и природой этого процесса можно управлять, целенаправленно меняя природу заместителей у фосфора и углерода имина, то есть, вводя к фосфору донорный заместитель, а к атомам углерода и азота – акцепторные радикалы, или наоборот (к фосфору – акцепторный заместитель, а в имин – донорные группы).

### Реакция 2-R-1,3-диоксабензо[e]фосфорин-4-онов с иденовыми производными $\beta$ -дикарбонильных соединений

Полученные данные по реакциям салицилфосфитов с карбонильными соединениями и имидами указывают на принципиальную

возможность реализации процессов расширения цикла с участием соединений с активированными связями С=С. Учитывая имеющиеся данные о более низкой реакционной способности активированных алкенов по сравнению с активированными карбонильными соединениями и иминами, в качестве первых были выбраны алкилиденвые производные β-дикарбонильных соединений **35,39**, реакции которых с обычными фосфитами хорошо исследованы. В качестве второго реагента были выбраны салициламидофосфит **256** и салицилфенилфосфонит **16**, содержащие наиболее донорный экзоциклический заместитель.

Оказалось, что взаимодействие с иденowymi производными протекает при 20°C и приводит согласно данным спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P к двум продуктам с пента- и тетракоординированным атомом фосфора **36, 37** [δ<sub>p</sub> -22.6÷-23 и 38-40 (d<sub>2</sub>), 39-41 (d<sub>1</sub>) м.д.]. При нагревании реакционных масс или длительном выдерживании при 20°C сигналы фосфоранов **36** (δ<sub>p</sub> -22.6÷-23 м.д.) исчезают. Соединения с химическими сдвигами δ<sub>p</sub> 38-40 (d<sub>2</sub>), 39-41 (d<sub>1</sub>) согласно величинам δ<sub>p</sub> относятся к производным фосфиновой кислоты и являются изомерными 1,2-оксафосфеминами **37**.



R = NEt<sub>2</sub> (**256**), Ph (**16**), R', R'' = Ph, OEt (**35a**), CCl<sub>3</sub>, OEt (**35b**)  
 R', R'' = CH<sub>3</sub>, OEt (**35B**), CCl<sub>3</sub>, Me (**39**)

Строение 1,2-оксафосфепинов **37** было доказано методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  и ИКС. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  для смеси изомеров присутствуют два дублета в области 4.45-4.98 м.д. ( $^2J_{\text{PCN}}$  23-27 Гц) соответствующие фрагменту РСН. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  также присутствуют сигналы углеродов фосфепинового цикла:  $\text{C}^3$  50-51 (д,  $^1J_{\text{PC}}$  118-126),  $\text{C}^4$  74-75 (д.д.,  $^2J_{\text{PCS}}$  2-5 Гц),  $\text{C}^5$  188-190 м.д.

При замене одного из этоксикарбонильных заместителей в соединении **35** на метилкарбонильный образуется не только фосфепин **37**, но и 1,2-оксафосфолен **38**, – продукт распада спирофосфорана **36**. Структура всех соединений была доказана методами ЯМР, ИКС и РСА. По-видимому, реакция начинается с нуклеофильной атаки атома фосфора на электронодефицитный  $\beta$ -атом углерода непредельного фрагмента, приводя к биполярному иону **A**, стабилизация которого далее может происходить по двум направлениям – по пути нуклеофильного замещения у атома углерода с образованием фосфепина **37** (направление **2**), или по пути образования спирофосфорана и его распада с выделением 1,2-оксафосфолена **38** (направление **1**).

Таким образом, при взаимодействии салицилфосфитов **16** и **256** с иденowymi производными  $\beta$ -дикарбонильных соединений могут быть получены как 1,2-оксафосфепины, так и 1,2-оксафосфолены.

## В Ы В О Д Ы

1. Впервые показано, что эфиры арилкарбонилфосфоновых кислот взаимодействуют с 2-R-1,3-диоксабензо[e]фосфорин-4-онами с региоселективным образованием 6,7-бензо-1,3,2-диоксафосфепинов со средней стереоселективностью. Если в качестве экзоциклического заместителя при атоме фосфора алкоксильная группа, то фосфепины подвергаются необычно легкому гидролизу с образованием труднодоступных 2-гидрокси-6,7-бензо-1,3,2-диоксафосфепинов. Если в качестве заместителя фенильная или диэтиламинная группа, региоселективность реакции несколько снижается – образуются до 10 % 6,7-бензо-1,4,2-диоксафосфепинов; практически во всех случаях выделены индивидуальные диастереомеры, конфигурация которых установлена методом РСА.

2. Показано, что некоторые 4-диалкоксифосфорил-6,7-бензо-1,3,2-диоксафосфепины при нагревании способны отщеплять фосфорсодержащий фрагмент давая с высоким выходом производные 2-диалкоксифосфорилбензо[d]-1-оксафуранона-3, недоступного для получения другими методами.

3. Синтетический результат взаимодействия метилтрифторпирувата с салицилфосфитами определяется порядком смешения реагентов и температурой: при низких температурах с высокой стереоселективностью образуются спирофосфораны, содержащие три хиральных центра, при повышенной температуре и медленном добавлении метилтрифторпирувата к производному Р(III) преимущественно образуются 1,3,2-диоксафосфепины. В некоторых случаях выделены индивидуальные диастереомеры, структура которых установлена методом РСА.

4. Впервые найдена реакция присоединения 2-диалкиламино-1,3-диоксабензо[е]фосфорин-4-онов по кратной связи пентафторбензальдегида, приводящая к образованию продуктов с экзоциклической связью Р–С, в которых диоксафосфоринановый цикл не изменяется. Процесс сопровождается необычной О,N-обменной реакцией и имеет высокую стереоселективность, конфигурация выделенного диастереомера установлена методом РСА. Показано, что полученные фосфоринаны гидролитически неустойчивы и легко образуют или неполные эфиры  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот, или сами фосфоновые кислоты, имеющие бетаиновое строение.

5. Разработан метод синтеза новых семичленных гетероциклов – 6,7-бензо-1,2-оксафосфепинов на основе реакции 2-R-1,3-диоксабензо[е]фосфорин-4-онов с иденовыми производными ацетоуксусной и малоновой кислот, отличающийся высокой регио- и средней стереоселективностью. Методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  показано, что в ходе реакции происходит обратимое 1,4-присоединение фосфорин-4-она к иденовому производному с образованием неустойчивых спирофосфоранов. В некоторых случаях этот процесс сопровождается распадом фосфорана с элиминированием салицилового фрагмента и образованием 1,2-оксафосфоленов.

6. Установлено, что основания Шиффа, содержащие один или два пентафторфенильных заместителя, способны вступать в реакцию с 2-R-1,3-диоксабензо[е]фосфорин-4-онами с региоселективным образованием 6,7-бензо-1,4,2-оксазафосфепинов. Показано, что 1,4,2-оксазафосфепины, содержащие пентафторфеноксильный заместитель у атома фосфора, легко гидролизуются с образованием соединений со связью Р–О–Р. Несмотря на образование ангидрида, содержащего четыре хиральных центра, стереоселективность процесса достигает 90 %.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В  
СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. С.В.Романов, Л.М.Бурнаева, В.Ф.Миронов, Н.М.Азанчеев, И.В.Коновалова. Региохимия взаимодействия 2-RO-4H-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфорин-4-она с диэтил-1-оксобензилфосфонатом. Образование 2-RO-2,5-диоксо-6,7-бензо-1,3,2-диоксафосфепинов. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тезисы док-ладов VII Всероссийской студенческой научной конференции 16-18 апреля 1997 года. Екатеринбург, 1997. С. 117-118.

2. Л.М.Бурнаева, В.Ф.Миронов, А.Т.Губайдуллин, И.А.Литвинов, С.В.Романов, Н.М.Азанчеев, И.В.Коновалова. Получение и кристаллическая структура 2,4-дифенил-2,5-диоксо-4-диэтоксифосфорил-6,7-бензо-1,3,2-диоксафосфепина. // Тезисы докладов научной сессии, посвященной памяти профессора И.М. Шермергорна. Казань, 1997. С. 29.

3. Г.А.Ивкова, Л.М.Бурнаева, С.В.Романов, В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова, А.Н.Пудовик. Реакция 2-R-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов с эфирами  $\alpha$ -кетофосфоновых кислот. // Молоджный симпозиум по химии фосфорорганических соединений. Петербургские встречи 97. С.-Петербург: Теза, 1997. С. 21.

4. Л.М.Бурнаева, С.В.Романов, В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова, Г.А.Ивкова, Н.М. Азанчеев, Р.А.Черкасов. Региоселективное образование 2-R-2,5-диоксо-6,7-бензо-1,3,2-диоксафосфепинов при взаимодействии 2-R-4H-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфорин-4-онов с диалкил-1-оксоарилметилфосфонатами. // ЖОХ - 1997. - Т. 67. Вып. 8. - С. 1398-1399.

5. В.Ф.Миронов, Л.М.Бурнаева, А.Т.Губайдуллин, И.А.Литвинов, И.В.Коновалова, Т.А.Зябликова, Г.А.Ивкова, С.В.Романов. Реакция салицилфосфитов с этиловым эфиром бензоилмуравьиной кислоты. Пространственное строение 2-диэтиламино-2,5-диоксо-4-этоксикарбонил-4-фенил-6,7-бензо-1,3,2-диоксафосфепина. // ЖОХ - 1998. - Т. 68. Вып. 3. - С. 399-409.

6. С.В.Романов, В.Ф.Миронов, А.Т.Губайдуллин, Л.М.Бурнаева, И.А.Литвинов, И.В.Коновалова. Получение и пространственная структура 2-гидрокси-4-арил-4-диалкилфосфоно-2,5-диоксо-6,7-бензо-1,3,2-диоксафосфепинов. // Петербургские встречи-98. Химия и применение фосфор-, сера и кремнийорганических соединений. Сборник научных трудов. Санкт-Петербург. 1998. С. 179.

7. Л.М.Бурнаева, А.Т.Губайдуллин, В.Ф.Миронов, И.А.Литвинов, И.В.Коновалова, С.В.Романов, Г.А.Ивкова. Стереоселективный синтез и пространственная структура 6,7-бензо-1,4,2-оксазафосфелинов. // Программа и тезисы докладов Всероссийской конференции "Химия фосфорорганических соединений и перспективы ее развития на пороге XXI века", посвященной памяти академика М.И. Кабачника. Москва, 1998. С. 41.

8. С.В.Романов, Л.М.Бурнаева, В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова. O,N-Обменный процесс в реакции пентафторбензальдегида с 2-R<sub>2</sub>N-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринами. Получение и пространственная структура 2-(N,N-диэтиламинопентафторфенил)метил-2,4-диоксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфорин-ана. // Органический синтез и комбинаторная химия. Москва, 1999. П140.

9. С.В.Романов, В.Ф.Миронов, Л.М.Бурнаева, И.В.Коновалова. Смешанные ангидриды фосфористой и салициловой кислот в реакциях с эфирами 1-оксоалкилкарбоновых и фосфоновых кислот. Региоселективный синтез новых 1,3,2-диоксафосфелинов. // Органический синтез и комбинаторная химия. Москва, 1999. П141.

10. С.В.Романов, Л.М.Бурнаева, В.Ф.Миронов, А.Т.Губайдуллин, И.А.Литвинов, И.В.Коновалова. О реакции 2-R<sub>2</sub>N-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов с пентафторбензальдегидом. Пространственное строение 2-(N,N-диэтиламинопентафторфенил)метил-2,4-диоксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринана. // Молодежная научная школа по органической химии. Сборник тезисов пленарных и стендовых докладов. Екатеринбург. 1999. С. 63.

11. С.В.Романов, Л.М.Бурнаева, В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова, А.Н.Пудовик. Производные алкилкарбонилкарбоновых и алкилкарбонилфосфоновых кислот в синтезе новых типов семичленных фосфорсодержащих гетероциклов. // Материалы второй Международной конференции молодых ученых "Актуальные тенденции в органическом синтезе на пороге новой эры". С.-Петербург, Россия. Июнь 28-30, 1999. С. 10.

12. Л.М.Бурнаева, В.Ф.Миронов, И.А.Бражникова, С.В.Романов, И.В.Коновалова. 5,6-Бензо-1,3,2-диоксафосфорин-2-ил-изоцианат в реакции с пентафторбензальдегидом. // Юбилейная сессия "Горизонты органической и элементорганической химии". "VII Всероссийская конференция по металлоорганической химии", сент. 6-11. Тезисы стендовых докладов. Москва, 1999. Т. II. P73. С. 75.

13. Л.М.Бурнаева, В.Ф.Миронов, С.В.Романов, И.В.Коновалова. Замещенные пара-хиноны в реакциях с производными салицилфосфористой кислоты. // Юбилейная сессия "Горизонты органической

и элементоорганической химии”. “VII Всероссийская конференция по металлоорганической химии”, сент. 6-11. Тезисы стендовых докладов. Москва, 1999. Т. II. P72. С. 74.

14. Л.М.Бурнаева, А.Т.Губайдуллин, В.Ф.Миронов, И.А.Литвинов, С.В.Романов, И.В.Коновалова, Т.А.Зябликова, А.Н.Пудовик. Арилкарбонилдиалкилфосфонаты в реакциях с 2-RO-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанами. Пространственное строение производных 4-арил-2-гидрокси-4-диалкилфосфоно-2,5-диоксо-6,7-бензо-1,3,2-диоксафосфепинов. // ЖОХ - 200. - Т. 70. Вып. 8. - С. 1284-1293.

15. В.Ф.Миронов, Л.М.Бурнаева, А.Т.Губайдуллин, И.А.Бражникова, И.А.Литвинов, С.В.Романов, И.В.Коновалова. Получение и пространственная структура 2,5-диоксо-4,4-бис(трифторметил)-6,7-бензо-1,3,2-диоксафосфепин-2-оата триэтиламмония. // ЖОХ - 2000. - Т. 70. Вып. 10. - С. 1637-1644.

16. В.Ф.Миронов, И.А.Литвинов, А.Т.Губайдуллин, И.В.Коновалова, Т.А.Зябликова, Л.М.Бурнаева, С.В.Романов, Н.М.Азанчеев. Реакция 2-R-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов с метил-2-оксо-3,3,3-трифторпропионатом. Пространственное строение 2,5-диоксо-4-метоксикарбонил-4-трифторметил-2-этокси-6,7-бензо-1,4,2-диоксафосфепина. // ЖОХ - 2000. - Т. 70. Вып. 11. - С. 1812-1832.

17. С.В.Романов, Л.М.Бурнаева, В.Ф.Миронов, А.Т.Губайдуллин, И.А.Литвинов, И.В.Коновалова. Исследование структуры 2,5-диоксо-2,3-дифенил-4,4-бис(этоксикарбонил)-6,7-бензо-1,2-оксафосфепина – нового фосфорсодержащего гетероцикла. // Тезисы докладов III Всероссийской конференции “Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях. Казань, 4-7 апреля 2000 г.” Казань, 2000. С. 118.

18. Л.М.Бурнаева, В.Ф.Миронов, С.В.Романов, Г.А.Ивкова, И.Л.Шулаева, И.В.Коновалова. Реакция 2-фенил-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринана с этиловым эфиром бензилиденмалоновой кислоты. // ЖОХ - 2001. - Т. 71. Вып. 3. - С. 525-526.

19. V.F.Mironov, A.T.Gubaidullin, L.M.Burnaeva, I.A.Litvinov, G.A.Ivkova, S.V. Romanov, T.A.Zyablikova, A.I.Konovarov, I.V.Konovanova. Stereoselective Synthesis and Spatial Structure of the derivatives of the 6,7-benzo-1,4,2-oxazaphosphepines. // Heteroatom Chem. 2000 г.

20. I.V.Konovanova, L.M.Burnaeva, V.F.Mironov, S.V.Romanov, G.A.Ivkova, A.T. Gubaidullin, I.A.Litvinov, R.A.Cherkasov. Synthesis and spatial structure of 2-R-2,5-dioxo-4-dialkoxyphosphoryl-4-aryl-6,7-benzo-1,3,2-dioxaphosphepines. // Phosphorus. Sulfur. Silicon and Relat. Elem. 1999. Vol. 147. P. 1315.

21. L.M.Burnaeva, V.F.Mironov, S.V.Romanov, I.A.Litvinov, A.T.Gubaidullin, I.V. Konovalova, T.A.Zyablikova. The competitive formation of 6,7-benzo-1,3,2- and 6,7-benzo-1,4,2-dioxaphosphepines in the reactions of 2-R-5,6-benzophosphorin-4-ones with arylcarbonylphosphonic acid esters. // XII International Conference on chemistry of phosphorus compounds. Kiev, August 23-27, 1999. Kiev, 1999. P. 55.

22. L.M.Burnaeva, V.F.Mironov, G.A.Ivkova, S.V.Romanov, I.V.Konovalova. Synthesis of the new heterocycles on the base of 5,6-benzo-1,3,2-dioxaphosphorin-2-yl-isocyanate. // XVI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Moscow, 1998. P. 50-51.

23. I.V.Konovalova, L.M.Burnaeva, V.F.Mironov, S.V.Romanov, G.A.Ivkova, A.T. Gubaidullin, I.A.Litvinov, R.A.Cherkasov. Synthesis and spatial structure of 2-R-2,5-dioxo-4-dialkoxyphosphoryl-4-aryl-6,7-benzo-1,3,2-dioxaphosphepines. // XIV Inter. Conference on Phosphorus Chem. July 12-17, 1998. Cincinnati, Ohio, USA. P164.

Соискатель



Заказ 168

Тираж 100 экз.

---

Офсетная лаборатория КГТУ  
420015, г. Казань, К.Маркса, 68



1