

Корнилов К.Н.

**ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И НЕКОТОРЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
1-МЕТИЛ-2,2-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Аннотация. Впервые приведены и обобщены основные физико-химические константы, а также ИК-спектры продуктов взаимодействия бутилового эфира 1-метил-2,2-дихлорциклопропанкарбонической кислоты с фосфорилирующими реагентами.

Ключевые слова: фосфорилированные производные циклопропана; физико-химические константы; ИК-спектры.

Kornilov K.N.

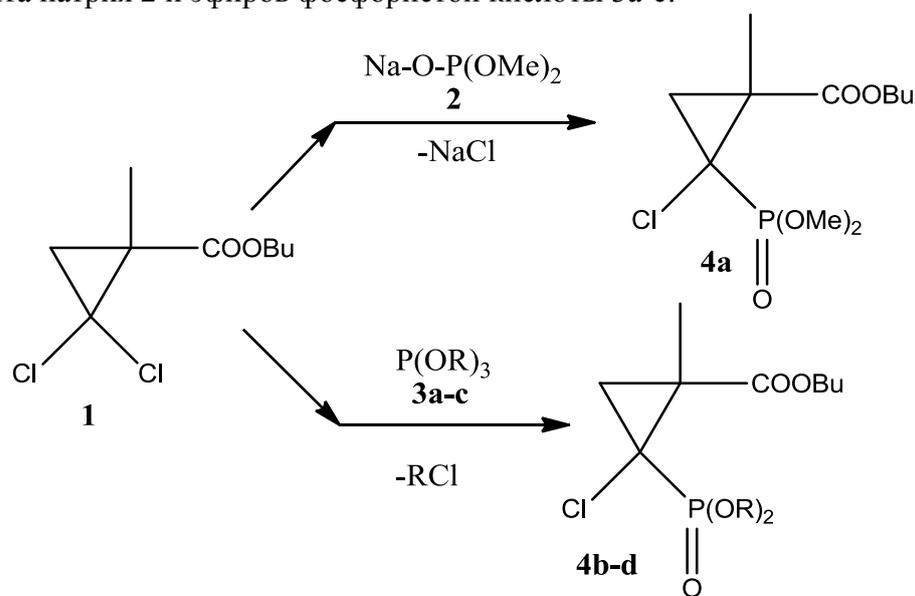
**GENERAL PHYSIKO-CHEMICAL AND SOME SPECTRAL
CHARACTERISTICS OF PHOSPHORILATED DERIVATIVES OF
1-METHYL-2,2-DICHLORCYKLOPROPANKARBONIC ACID**

Abstract. For the first time shown and summarized the basic physical and chemical constants and IR spectra of the products of interaction between butyl ether of 1-methyl-2,2-dichlorocyclopropankarbic acid and phosphorylating reagents.

Keywords: Phosphorylated derivatives of cyclopropane, physico-chemical constants, IR spectra.

Ранее, ещё в работе [1], нами были исследованы вопросы синтеза некоторых новых фосфорилированных производных циклопропана (ФПП). Такие соединения сочетают в одной молекуле два потенциально биологически активных фрагмента – остаток фосфоновой кислоты и циклопропановое кольцо.

В частности, в работе [2] нами впервые была описана схема синтеза новых фосфорорганических соединений из дешёвого и доступного бутилового эфира 1-метил-2,2-дихлорциклопропанкарбонической кислоты 1 и двух различных фосфорилирующих агентов: диметилфосфита натрия 2 и эфиров фосфористой кислоты 3а-с:



R = Et (3a, 4b); iPr (3b, 4c); Bu (3c, 4d)

Рис. 1.

Как видно из приведённой схемы, взаимодействие циклопропана **1** с диметилфосфитом натрия **2** проходит в соответствии с реакцией Михаэлиса-Беккера [3], а взаимодействие с триалкилфосфитами – в соответствии с классической реакцией Арбузова [4].

Там же, в работе [2], нами было указано, что выход продукта по первому механизму выше, а условия синтеза мягче. Кроме того, нами установлено, что из двух атомов хлора в циклопропане на фосфорильную группу замещается только один, вне зависимости от условий и соотношения реагентов. Второй атом Cl заместить не удаётся.

В связи с тем, что вещества **4a-d** могут быть потенциально биологически активными, возникла необходимость привести их физико-химические константы, данные ИК-спектров и подробные методики синтеза.

Бутиловый эфир 1-метил-2-хлор-2-диметилфосфорилциклопропанкарбоновой кислоты (**4a**):

К 0.152 моль диметилфосфита натрия в 50 мл бензола при перемешивании по каплям добавляли 18.3 г (0.08 моль) эфира **1**. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1.5 ч, после чего давали остыть и отстояться. Бензол отгоняли, осадок отфильтровывали, а полученную высококипящую смесь при перегонке разделяли на две фракции:

- фракция №1: $T_{\text{кип}}=120^{\circ}\text{C}$ (60 мм рт.ст). Показатель преломления $n_D^{20}=1.454$. Т.е. фракция №1 – исходный эфир **1**.
- фракция №2: $T_{\text{кип}}=110^{\circ}\text{C}$ (20 мм рт.ст), $n_D^{20}=1.432$. Масса второй фракции 7г. Согласно данным ИК-спектра, эта фракция представляет собой соединение **4a**. Выход 71%. Молекулярная рефракция MRd выч.= 70.52, найд=70.06. Физико-химические константы и данные элементного анализа обобщены в таблице 1, параметры ИК-спектра - в таблице 4.

Бутиловый эфир 1-метил-2-хлор-2-диэтилфосфорилциклопропанкарбоновой кислоты (**4b**):

К 4.5 г (0.038 моль) триэтилфосфита **3a** по каплям прибавляли 4.3г (0.019 моль) эфира **1**. Смесь 2 часа нагревали на водяной бане и 1 час при температуре кипения смеси $190-198^{\circ}\text{C}$ с обратным холодильником. При этом наблюдалось выделение газообразного продукта (этилхлорида). Полученная смесь имеет специфический запах, отличный от запахов исходных продуктов.

Перегонкой в вакууме водоструйного насоса смесь разделили на три фракции:

- фракция №1: $T_{\text{кип}}=92^{\circ}\text{C}$ (30 мм рт.ст). $n_D^{20}=1.411$ – это непрореагировавший триэтилфосфит (Лит. [3]: $n_D^{20}=1.411$).
- фракция №2: $T_{\text{кип}}=110^{\circ}\text{C}$ (30 мм рт.ст), $n_D^{20}=1.455$ – это исходный эфир **1**.
- фракция №3: $T_{\text{кип}}=122^{\circ}\text{C}$ (30 мм рт.ст), $n_D^{20}=1.444$. Последняя фракция представляет собой жёлтую маслянистую жидкость. На основании данных ИК-спектра и данных элементного анализа этой фракции сделан вывод, что она представляет собой вещество **4b**. Например, в ИК-спектре наблюдается полоса колебаний P=O связи ($1280-1230\text{ см}^{-1}$). Масса фракции 0.9 г (выход 29%). MRd выч. = 79.75, найд = 78.27.

Бутиловый эфир 1-метил-2-хлор-2-диизопропилфосфорилциклопропан-карбоновой кислоты (**4c**):

К 2.1г (0.01 моль) триизопропилфосфита **3b** по каплям добавляли 4.5 г (0.02 моль) эфира **1**. Смесь 2 часа нагревали на водяной бане и 1 час при температуре кипения смеси. При этом наблюдалось выделение газообразного продукта (изопропилхлорида). Вакуумной перегонкой полученной смеси выделено 1.1г (31%) вещества **4c** в виде третьей фракции с $T_{\text{кип}}=130^{\circ}\text{C}$ (40 мм рт.ст). $n_D^{20}=1.462$. MRd выч. = 92.01, найд = 92.13. Константы приведены в таблице 1, параметры ИК-спектра – в таблице 2.

Бутиловый эфир 1-метил-2-хлор-2-дибутилфосфорилциклопропанкарбоновой кислоты (**4d**):

К 8.55г (0.038 моль) эфира **1** по каплям при перемешивании добавляли 19 г (0.076 моль) трибутилфосфита **3c**. Термического эффекта реакции не наблюдалось. Смесь 4 часа кипятили с обратным холодильником, после чего была проведена её перегонка в вакууме. Получено 3 фракции:

- фракция №1: $T_{\text{кип}}=70^{\circ}\text{C}$ (60 мм рт.ст), $n_D^{20}=1.401$. Это бутилхлорид, т.к. его $n_D^{20}=1.402$ [5].
- фракция №2: $T_{\text{кип}}=110=132^{\circ}\text{C}$ (40 мм рт.ст). $n_D^{20}=1.422$. Это смесь исходного трибутилфосфита ($n_D^{20}=1.418$ [3]) и эфира **1**.
- фракция №3: $T_{\text{кип}}=150-154^{\circ}\text{C}$ (40 мм рт.ст), $n_D^{20}=1.447$. Масса 3 г. Анализ ИК-спектра и данные элементного анализа показывают, что это вещество **4d**. Выход 35%. MRd выч. = 93.44, найд = 94.72. Константы и данные элементного анализа приведены в таблице 1, параметры ИК-спектра – в таблице 2.

Таблица 1. Выходы, физико-химические характеристики и данные элементного анализа фосфорилированных гем-дихлорциклопропанов

№	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$ (р, мм рт.ст)	d_4^{20} (плотность)	n_D^{20}	Найдено		Формула (Молярная масса)	Вычислено	
					Cl, %	P, %		Cl, %	P, %
3a	71	110 (20)	1.105	1.432	11.9	10.3	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{ClP}$ (298.5)	12.9	9.4
3b	29	122 (30)	1.108	1.444	10.9	9.3	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{ClP}$ (326.5)	10.8	9.5
3c	31	130 (40)	1.107	1.462	9.6	8.4	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{ClP}$ (354.5)	---	---
3d	35	154 (40)	1.110	1.447	9.2	8.2	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{ClP}$ (382.5)	9.4	8.0

Таблица 2. Параметры ИК-спектров фосфорилированных циклопропанов (ν, cm^{-1})

№	Циклопропан (C-H)	C=O	P=O	P-O-C	C-Cl
3a	3060	1690	1280	1030	750
3b	3060	1690	1260	1020	750
3c	3070	1690	1280	1040	750
3d	3060	1690	1280	1040	750

Таким образом, нами впервые обобщены физико-химические константы, параметры ИК-спектров и подробные методики синтеза новых фосфорилированных производных циклопропанов. В дальнейшем эти соединения могут быть изучены в качестве потенциальных стимуляторов роста растений.

Список литературы

1. Корнилов К.Н. Магистерская диссертация. Чебоксары. ЧГУ. 2005. 93 с.
2. Корнилов К.Н., Митрасов Ю.Н. Материалы VIII Научной школы-конференции по органической химии. Казань. 2005. с.65.
3. Кормачёв В.В., Федосеев М.с. Препаративная химия фосфора. Пермь. 1992. 293 с.
4. Арбузов А.Е. Избранные труды по химии фосфорорганических соединений. М. Наука. 1976. 559 с.
5. Потехина Н.А. Свойства органических соединений. Л. Химия. 1984. 520 с.

ДАнные об авторе

Корнилов Кирилл Николаевич, доцент кафедры Органической, физической и коллоидной химии, кандидат химических наук. Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского, ул. Земляной вал, д.73, г. Москва, 109004, Россия. Электронная почта: strazhnik-1@mail.ru