

## **6-*ENDO* vs. 5-*EXO* ЕЛЕКТРОФИЛНА ЦИКЛИЗАЦИЯ НА ФОСФОРИЛИРАНИ 2-ХЛОРО-1,3-АЛКАДИЕНИ**

### **ОБЗОР**

*Валерий Христов*

*Катедра по органична химия и технология*

*Факултет по природни науки*

*Шуменски университет „Епископ Константин Преславски“*

*Шумен 9712, ул. „Университетска“ 115, E-Mail: vchristo@shu-bg.net*

#### **ABSTRACT**

As a part of our long-standing programme on the cyclization reactions of functionalized dienes we were preparing and studying the phosphorylated 2-chloro-1,3-alkadienes **1** in electrophilic cyclization reactions. The electrophilic cyclization of a variety of 2-chloro-1,3-alkadienephosphonic derivatives such as chlorides, esters, acids, phosphane oxides, amido-esters, 1,3,2-dioxaphospholanes, benzo [d]-1,3,2-dioxaphospholanes and oxiranes to the heterocyclic systems and received our considerable attention due to its synthetic utility and remarkable regioselectivity. We found that depending on the structure of the starting 1,3-alkadiene as well as the type of the electrophilic reagent, the reactions proceed with 6-*endo* or/and 5-*exo* cyclization of the dienic system bearing phosphoryl group (O=P-C=C-C=C) to give different heterocyclic compounds in most cases. It should be pointed out that conceptually there exist two distinct modes of cyclization of the phosphorylated 2-chloro-1,3-alkadienes **1** if the electrophile attacks preferable the C<sup>3</sup>-C<sup>4</sup> double bond, which seems likely. It is evident that these pathways are closely connected with intramolecular participation of the phosphoryl group as internal nucleophile in the final step of the heterocyclization.

*Key words: Phosphorylated 2-chloro-1,3-alkadienes, synthesis, electrophilic cyclization, 6-endo cyclization, 5-exo cyclization.*

#### **ВЪВЕДЕНИЕ**

През последните десетилетия изследванията в областта на органичната химия се характеризират с бързото развитие на т. нар. хетероатомна химия, т. е. химията на съединенията, съдържащи нетрадиционни химични елементи като В, Si, P, S, Se и др. Органофосфорните съединения години наред продължават да са обект на непрекъснати изследвания както поради многообразните им и важни приложения, така и поради богатия фундаментален принос към органичната химия, свързан с участието им в най-различни превръщания [1-5]. Особено внимание се отделя на

влиянието на фосфорния атом върху реакционната способност на тези съединения, а от там и за определяне на техните специфични отнасяния. Добър пример в това отношение са ненаситените органофосфорни съединения. Тези съединения са особено интересни като обекти за изучаване влиянието на фосфорната функция на реакционната им способност и направлението на реакцията на сложните връзки. Трябва да се отбележи, че наред с класическите свойства, характерни за сложни връзки, установено е, че ненаситените фосфорни съединения, притежават и редица свойства, водещи до наблюдаване на нови и интересни химични преходи.

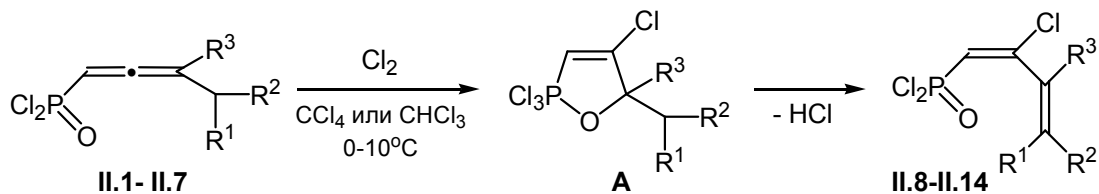
Всичко това прави изследванията на Р-функционализираните 1,3-диени и точно създаването на удобни и селективни методи за техния синтез и изучаването на реакциите им на циклизация при взаимодействие с електрофилни реагенти, особено интересна и актуална задача. Взаимното влияние на двата фрагмента – 1,3-диеновата система от двойни връзки и Р-функционална група – правят фосфор-съдържащите 1,3-диени интересни субстрати за изследване на реакциите на електрофилна циклизация с оглед проучване на възможностите и ограниченията на протичащата циклизация. Тези изследвания биха дали възможност, от една страна – за разширяване на синтетичния потенциал на тези реакции, от друга – за получаване на различни типове функционално заместени циклени съединения, и от трета гледна точка – способстват за разбиране същността на реакциите, предизвикани от електрофилна атака по двойни връзки.

Целта на изследванията, описани в този обзор, бе да се синтезират чрез създаването и използването на удобен и високо региоселективен метод разнообразни производни на 1,3-алкадиенфосфоновите киселини, които да бъдат изследвани в реакции с електрофилни реагенти.

## **1. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НА ПРОИЗВОДНИ НА 2-ХЛОРО-1,3-АЛКАДИЕНФОСФОНОВИ КИСЕЛИНИ**

В изпълнение на горепосочената цел, ние използвахме един високо селективен метод за получаване на фосфорилирани 1,3-алкадиени [6,7]. Същността на този метод се състои в създаване на 1,3-диенфосфонатната система от двойни връзки и получаване на съответните дихлориди на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите киселини, които са използвани като прекурсори на другите производни на тези киселини и на самите тях.

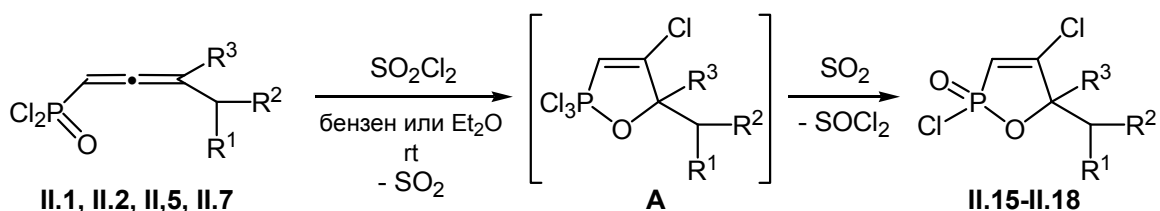
Като изходни съединения при този метод използвахме получените в резултат на [2,3]-сигматропна прегрупировка на съответните заместени пропаргил дихлорофосфити дихлориди на аленфосфоновите киселини, съдържащи дизаместен  $C^3$ -атом на аленовата система. Ние установихме [6,7], че хлорирането на аленфосфоновите дихлориди **II.1-II.7** протича с хетероциклизация на аленфосфонатната система от двойни връзки и междинно образуване на 2,2,2,4-тетрахлоро-2,5-дихидро-1,2-оксафосфолите **A**, които при съхраняване или при нагряване лесно елиминират хлороводород с отваряне на пръстена и получаване на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите дихлориди **II.8-II.14**.



7 примера, добив 87-96%

$R^1 = \text{H, Me}; R^2 = \text{H, Me, Et}; R^3 = \text{Me, Et, Pr, } i\text{Pr}; R^2 + R^3 = -(\text{CH}_2)_4-$

С оглед доказване междинното образуване на цикличните тетрахлоороксафосфоли **A**, ние изследвахме реакцията на аленфосфоновите дихлориди **II.1**, **II.2**, **II.5** и **II.7** със сулфурил хлорид, вместо с хлор, като установихме [6,7], че също протича с циклизация, при което направо и с количествени добиви се получават 2,4-дихлоро-2,5-дихидро-1,2-оксафосфолите **II.15-II.18**. Вероятно, в условията на реакцията продуктите **A** бързо реагират с отделящия се при дисоциацията на сулфурил хлорид серен диоксид с получаване на цикличните хлориди с тетракоординиран фосфор **II.15-II.18**. Отделящият се при реакцията тионил хлорид е изолиран препаративно и идентифициран чрез физични константи и спектрално.



4 примера, добив 96-99%

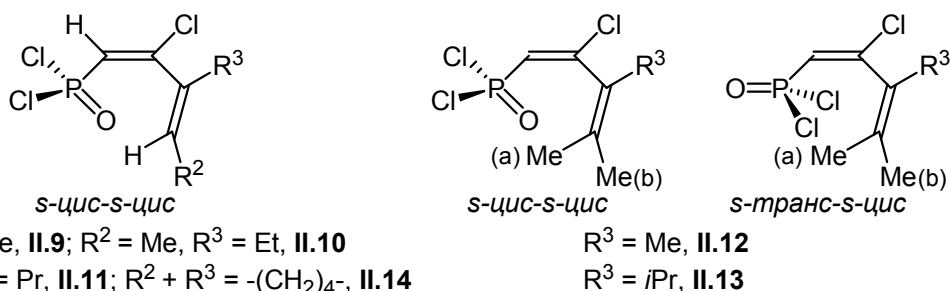
$R^1 = \text{H, Me}; R^2 = \text{H, Me}; R^3 = \text{Me}; R^2 + R^3 = -(\text{CH}_2)_4-$

Получаването на дихлорооксафосфолите **II.15-II.18** представлява косвено доказателство за образуването в междинния стадий на цикличните тетрахлоороксафосфоли **A** при хлорирането с газообразен хлор на аленфосфоновите дихлориди **II.1-II.7**.

Междинното образуване на цикличните тетрахлоороксафосфоли **A** при хлориране на аленфосфоновите дихлориди **II.1-II.7** предопределя геометричната структура на получаващите се 1,3-диенфосфонове дихлориди **II.8-II.14**. Те съдържат фосфонатна група и хлорен атом в *транс* положение по отношение на  $C^1-C^2$ -двойната връзка, т. е. 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфонатите **II.8-II.14** имат (1*E*)-конфигурация. Анализът на техните  $^1\text{H}$  ЯМР-спектри показва [6,7], че съединенията с различни заместители при  $C^4$ -атома на диеновата система **II.9**, **II.10** и **II.11** представляват смес от два диастереомера в съотношение (1*E*, 3*Z*) : (1*E*, 3*E*) = 3 : 1.

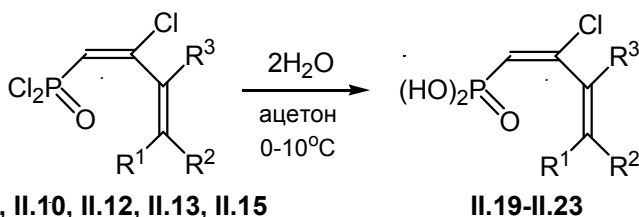
За определяне на предпочетените конформации относно  $=C^2-C^3=$  и  $=P-C^1=$  връзките на синтезираните 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфонати **II.9-II.14** проведохме  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрални изследвания с използване на лантаниден отместващ реагент – комплекса на европий с хептафлуоридиметилотандион (фодий) [8]. Конформационният анализ на 1,3-диенфосфоновите дихлориди **II.9-II.11** и **II.14**, съдържащи водороден атом при  $C^4$ -атома, е проведен чрез сравняване на стойностите на лантанидните отмествания на сигналите на протоните при  $C^1$ - и  $C^4$ -атомите на 1,3-диеновата система. Определянето на предпочетените конформа-

ции на диенфосфоновите дихлориди **II.12** и **II.13**, притежаващи две метилови групи при C<sup>4</sup>-атома, е извършено чрез сравняване на лантанидните отмествания на сигналите на протоните на метиловите групи и на заместителя R<sup>3</sup>.



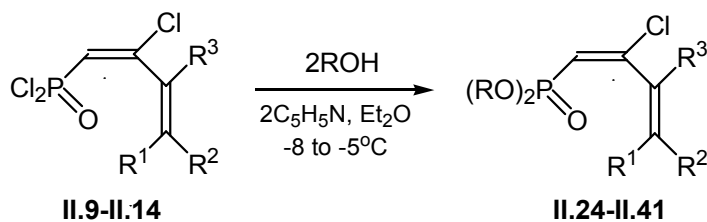
Получените резултати показват [8], че във всички случаи предпочетената конформация на 1,3-диеновата система е *s-цис*. Ориентацията на фосфорилната група зависи от пространствени фактори, а именно от обема на заместителите при крайния въглероден атом на 1,3-диеновата система от двойни връзки.

Получените от нас дихлориди **II.8-II.14** използвахме като изходни вещества за синтез на редица други производни на тези киселини, а и на самите киселини. Така например [9], хидролизата на диеновите дихлориди **II.8, II.10, II.12, II.13** и **II.15** в ацетон води до получаването на киселините **II.19-II.23**.



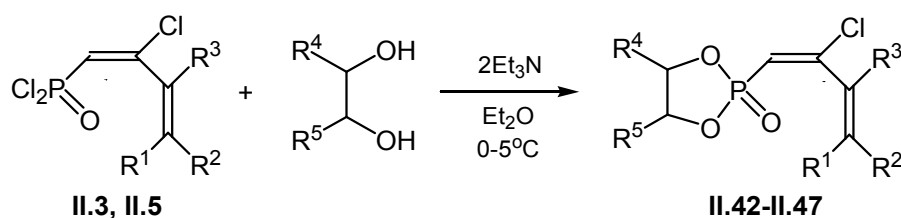
5 примера, добив 77-90%  
 $R^1 = \text{H}, \text{Me}; R^2 = \text{H}, \text{Me}; R^3 = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}; R^2 + R^3 = -(\text{CH}_2)_4-$

Реакцията на дихлоридите **II.9-II.14** с алкохол протича със заместване на двата хлорни атома с алкокси-групи и образуване на съответните диалкилови естери [6,7] **II.24-II.41**. Анализът на <sup>1</sup>H ЯМР-спектрите на естерите, съдържащи различни заместители при C<sup>4</sup>-атома на 1,3-диеновата система, показва, че представляват смес от два диастереомера (1*E*, 3*Z*) и (1*E*, 3*E*) в същото съотношение (3 : 1), както при съответните им дихлориди, което е указание за това, че по време на тяхното получаване не се засяга 1,3-диеновата система, т. е. не се извършва изменение на конфигурацията [6].

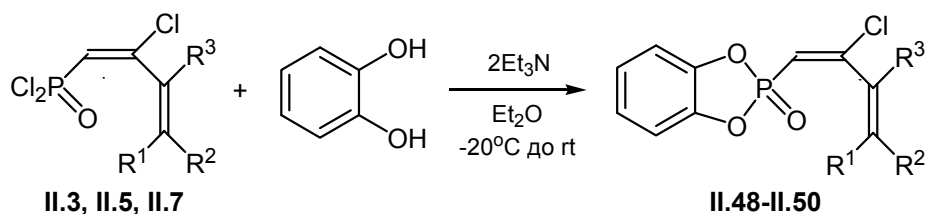


18 примера, добив 60-77%  
 $R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, i\text{Pr}, \text{Bu}; R^1 = \text{H}, \text{Me}; R^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}; R^3 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, i\text{Pr};$   
 $R^2 + R^3 = -(\text{CH}_2)_4-$

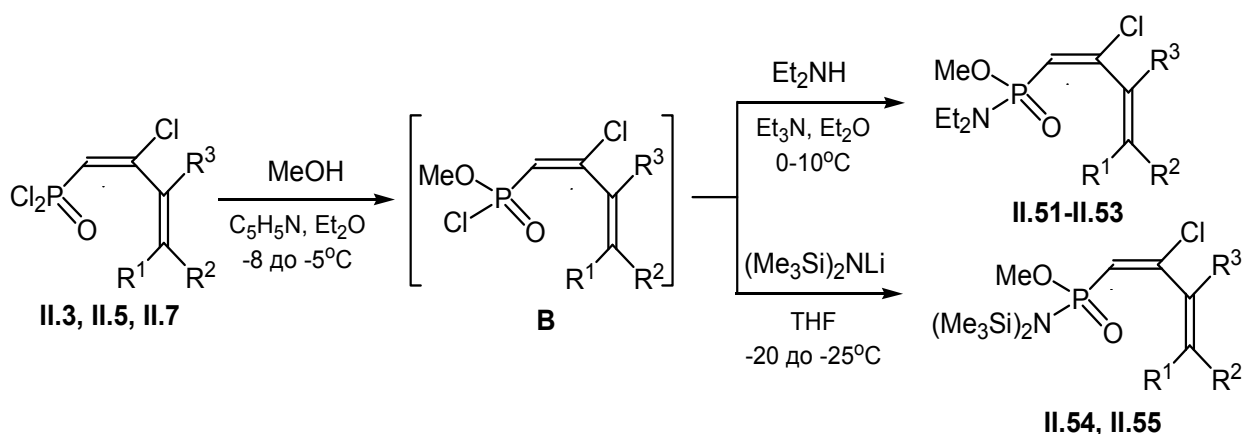
Образуване на петчленен хетеропръстен и синтезиране на 1,3,2-диоксафосфоланите **II.42-II.47** осъществихме при взаимодействие на 1,3-диенфосфоновите дихлориди **II.3** и **II.5** с алкандиоли [10].

**II.3, II.5****II.42-II.47***6 примера, добив 68-76%* $R^1 = \text{H, Me}; R^2 = \text{Me}; R^3 = \text{Me, Et}; R^4 = \text{H, Me}; R^5 = \text{H, Me}$ 

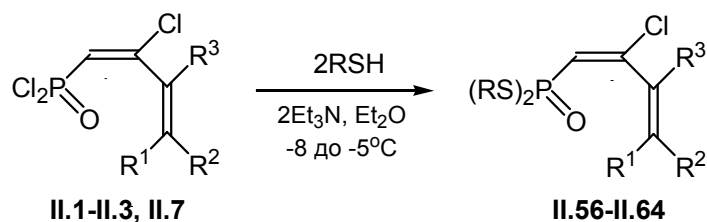
Аналогично, реакцията на дихлоридите **II.3, II.5** и **II.7** с пирокатехол води до получаване на бензо [d]-2-(2-хлоро-1,3-алкадиенил)-1,3,2-диоксафосфоланите [11] **II.48-II.50**.

**II.3, II.5, II.7****II.48-II.50***3 примера, добив 49-51%* $R^1 = \text{H, Me}; R^2 = \text{Me}; R^3 = \text{Me, Et}; R^2 + R^3 = -(\text{CH}_2)_4-$ 

Взаимодействие на диенфосфоновите дихлориди **II.3, II.5** и **II.7** с един мол метанол вероятно протича с междинно образуване на естер-хлоридите **B**, които по-нататък чрез заместване на хлорния атом при обработка с диетиламин или с литиев бис(триметилсилил) амид води до получаване на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите амидоестери [12] **II.51-II.55**.

**II.3, II.5, II.7****B****II.51-II.53****II.54, II.55***5 примера, добив 46-54%* $R^1 = \text{H, Me}; R^2 = \text{Me}; R^3 = \text{Me, Et}; R^2 + R^3 = -(\text{CH}_2)_4-$ 

Ние установихме, че реакцията на дихлоридите **II.1-II.3** и **II.7** с меркаптани води до образуване на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите тиоестери [13,14] **II.56-II.64**.

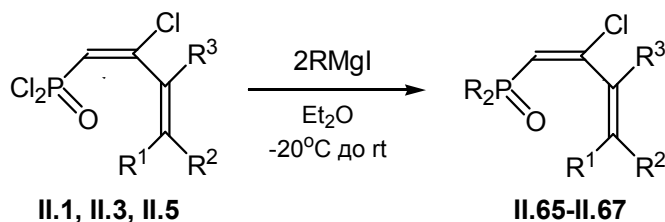


*9 примера, добив 61-75%*

$\text{R} = \text{Et, Pr, } i\text{Pr, } i\text{Bu}; \text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{H, Me}; \text{R}^3 = \text{Me, Et}; \text{R}^2 + \text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_4-$

Интересно е да отбележим, че за разлика от другите производни на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите киселини, при тиоестерите с различни заместители при  $\text{C}^4$ -атома на диеновата система не се запазва съотношението между двата диастереомера както при изходните дихлориди **II.2** и **II.3**. Различието в съотношението на диастереомерите на тиоестерите **II.58** и **II.59** [(1*E*, 3*Z*) : (1*E*, 3*E*) = 2 : 1] от една страна, и на тиоестера **II.60** [(1*E*, 3*Z*) : (1*E*, 3*E*) = 4.5 : 1] от друга, вероятно е обусловено от стерични фактори [13].

Взаимодействието на диенфосфоновите дихлориди **II.1**, **II.3** и **II.5** с алкилмагнезиеви йодиди (реактив на Гриняр) протича с образуване на трудно достъпните в синтетично отношение 2-хлоро-1,3-алкадиенил фосфин оксидите [15] **II.65-II.67**.



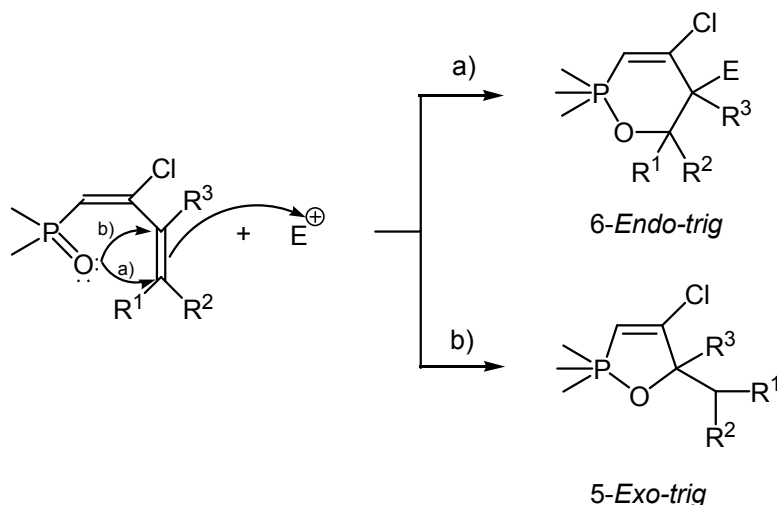
*3 примера, добив 38-43%*

$\text{R} = \text{Me, Et}; \text{R}^1 = \text{H, Me}; \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3 = \text{Me, Et}; \text{R}^2 + \text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_4-$

## 2. РЕАКЦИИ НА ЕЛЕКТРОФИЛНА 6-ENDO ИЛИ 5-EXO ЦИКЛИЗАЦИЯ НА ФОСФОРИЛИРАНИ 2-ХЛОРО-1,3-АЛКАДИЕНИ

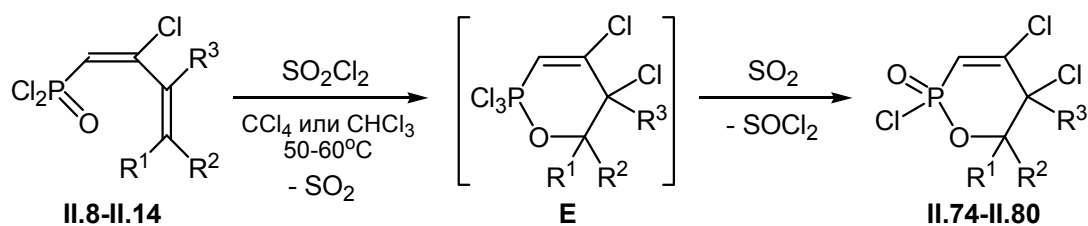
За изследване реакциите на електрофилна циклизация използвахме както различни електрофилни реагенти, така и получените от нас разнообразни производни на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите киселини за субстрати с оглед на това да установим както възможностите и ограниченията за протичане на циклизация, така и факторите, от които зависи осъществяването на *6-endo-trig* и/или *5-exo-trig* циклизация [16]. От най-общи теоретични представи е ясно, че атаката на електрофила би се осъществила по отдалечената от фосфорилната група двойна връзка. Вътрешният нуклеофил (фосфорилната група) има следната дилема: или да атакува  $\text{C}^4$ -атома на междинно образуващия се цикличен ониев и/или ациклен карбениев йон с осъществяване на 1,2-оксафосфининовата *6-endo-trig* циклизация и/или атака на  $\text{C}^3$ -атома с последваща 1,2-оксафосфолова *5-exo-trig* циклизация, т. е. конкретната цел на тези изследвания е да се изучат както възможностите и ограниченията за протичане на циклизация на 1,3-диенфосфонатната система

от двойни връзки, така и факторите, от които зависи типа циклизация съгласно правилата на Baldwin [17] за образуване на пръстенни системи.



## 2.1. ХАЛОГЕНИРАНЕ

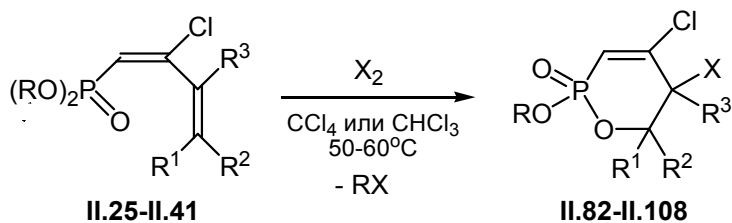
Както е известно от литературата [18], хлорирането на дихлорида на 2-хлоро-3-метил-1,3-бутадиенфосфоновата киселина **II.8** с хлор протича с получаване на сложна смес от продукти в резултат на реакции на присъединяване и следващо елиминирание на хлороводород. Ние установихме [19], че взаимодействието на сулфурил хлорид със същия дихлорид **II.8**, в който  $C^4$ -атомът е първичен, също води до образуване на смес, но от хетероциклени съединения, т. е. осъществява се хетероциклизация в две направления с получаване на смес от шестчленния 5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксид **II.74** и петчленния 2,5-дихидро-1,2-оксафосфол 2-оксид **II.81** в съотношение 3 : 1. Реакциите на дихлоридите **II.9-II.14**, съдържащи три- или тетразаместена  $C^3-C^4$ -двойна връзка, с този реагент протичат високо региоселективно като дават, с много високи добиви, само шестчленни продукти, производни на 5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинина **II.75-II.80**.



7 примера, добив 82-98%

$R^1 = \text{H, Me; } R^2 = \text{H, Me, Et; } R^3 = \text{Me, Et, Pr, } i\text{Pr; } R^2 + R^3 = \text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$

Халогенирането на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите естери **II.25-II.41**, заместени при  $C^3$ - и  $C^4$ -атомите на 1,3-диеновата система от двойни връзки с различни алкилови групи, във всички останали случаи, протича високо региоселективно с формиране само на шестчленните 5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксиди **II.82-II.108** с добри до много добри добиви [20-22].



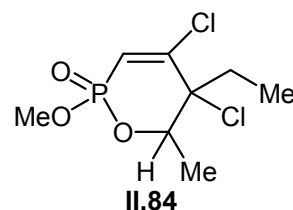
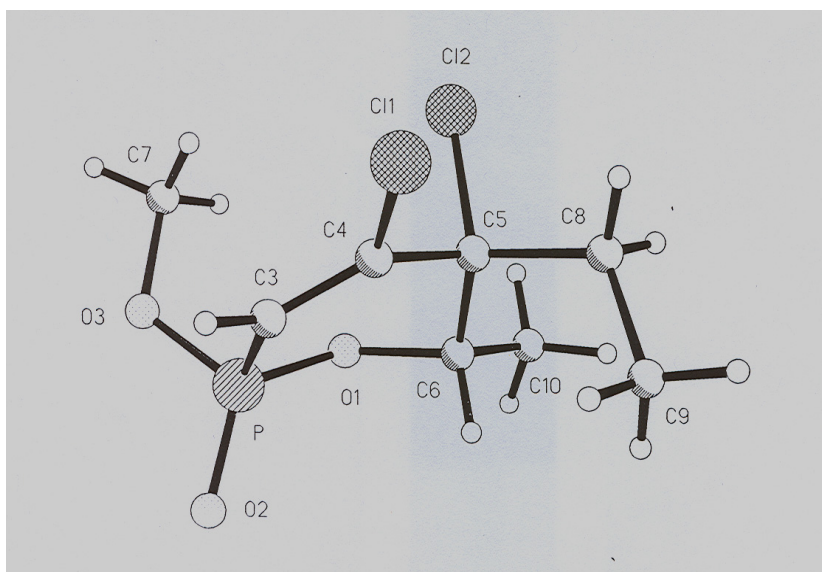
27 примера, добив 67-89%

R = Me, Et, Pr, iPr, Bu; R<sup>1</sup> = H, Me; R<sup>2</sup> = H, Me, Et; R<sup>3</sup> = Me, Et, Pr, iPr;  
R<sup>2</sup> + R<sup>3</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-; X = Cl, Br

В <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>31</sup>P ЯМР-спектрите се наблюдава разцепване на сигналите на отделните фрагменти, което очевидно е указание [21,22], че те представляват смеси от диастереомери (хиралност на C<sup>5</sup>- и P- (**II.89-II.93**, **II.104**) или C<sup>5</sup>-, C<sup>6</sup>- и P-атомите (**II.82-II.88**, **II.94-II.98**, **II.100-II.103** и **II.105-II.108**). Чрез колонно хроматографско изследване на продукта от взаимодействието на естера **II.27** с хлор бяха изолирани [22] в чист вид два диастереомера с тотален добив 74% (**II.84α** – 16% и **II.84β** – 58%). <sup>1</sup>H ЯМР-данните показват [22], че при единия от изомерите **II.84β** се наблюдава нееквивалентност (диастереотопия) на метиленовите протони на етиловата група при C<sup>5</sup>-атома на пръстена (δ<sub>A</sub> 1.91 м. ч., δ<sub>B</sub> 2.50 м. ч.), а при другия диастереомер **II.84α** такава нееквивалентност не се наблюдава.

Образуващият се при халогениране на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите естери 5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфининов пръстен е енергетически стабилен. Това се потвърждава от химичното отместване на <sup>31</sup>P (δ 6.10-8.12 м. ч. спрямо 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), което се доближава до отместването на съединения с отворена верига и е указание за отсъствие на напрежение в шестчленния пръстен [20-22].

Получената чрез рентгеноструктурен анализ молекулна структура на 5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксида **II.84** (Фиг. 4) показва, че конформацията на пръстена е *плик* като C<sup>6</sup>-атомът е извън равнината на пръстена [8].

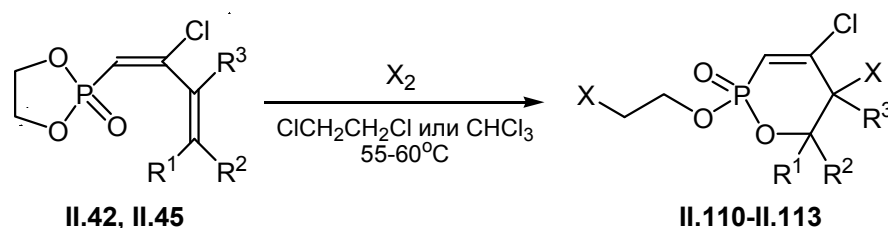


**Фигура 1.** Молекулна структура на 4,5-дихлоро-5-етил-6-метил-2-метокси-5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксида **II.84**.

Халогенирането на 1,3,2-диоксафосфоланите **II.42** и **II.45** също протича региоселективно с шестчленна хетероциклизация [10], съпроводена с отваряне



на 1,3,2-диоксафосфолоновия пръстен и присъединяване на халоген към етоксигрупата, водеща до получаване с много добри добиви на 2-(2-халогеноетокси)-5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксидите **II.110-II.113**.



II.42, II.45

II.110-II.113

4 примера, добив 70-73%

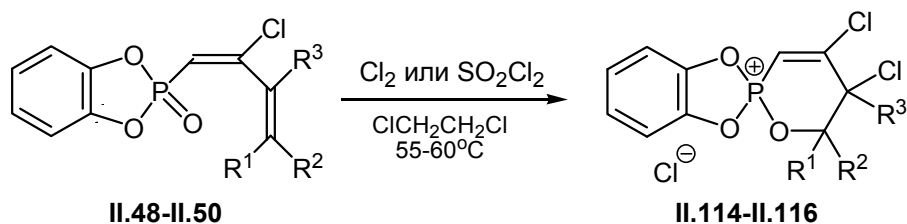
 $R^1 = \text{H, Me; } R^2 = \text{Me; } R^3 = \text{Me, Et; } X = \text{Cl, Br}$ 

Интерес представляваха за нас изследванията на взаимодействието на хлор или сулфурил хлорид с бензо [d]-1,3,2-диоксафосфоланите **II.48-II.50**, тъй като, ако и в този случай протича електрофилна хетероциклизация на 1,3-алкадиен-фосфонатната система от двойни връзки, то тя би протекла по един от следните два начина [8]:

(i) разкъсване на една от С-О-връзките, отваряне на бензо [d]-1,3,2-диоксафосфолоновия пръстен и присъединяване на хлорен атом към бензеновото ядро както протича халогенирането на 1,3,2-диоксафосфоланите **II.42** и **II.45**; или

(ii) образуване на стабилни фосфониеви соли както при хлорирането на диалкил (2-хлоро-1,3-алкадиенил) фосфин оксидите **II.65-II.67** (виж по-нататък).

Проведените експериментални изследвания показаха, че хлорирането на бензо [d]-1,3,2-диоксафосфоланите **II.48-II.50** протича региоселективно по втория начин с образуване на трициклените **II.114** и **II.115** или тетрацикления **II.116** фосфониеви хлориди [11].



II.48-II.50

II.114-II.116

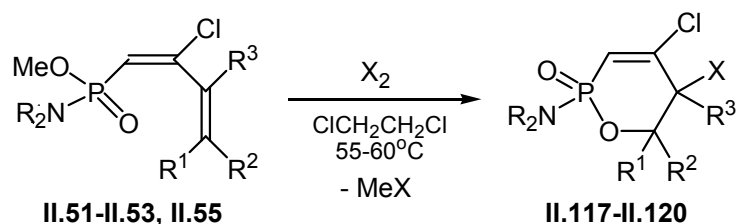
3 примера, добив 49-53%

 $R^1 = \text{H, Me; } R^2 = \text{Me; } R^3 = \text{Me, Et; } R^2 + R^3 = -(\text{CH}_2)_4-$ 

Образуването на шестатомните циклични фосфониеви соли **II.114-II.116** при хлориране на бензо [d]-1,3,2-диоксафосфоланите **II.48-II.50** потвърждава предположението, че хетероциклизацията на производни на 2-хлоро-1,3-алкадиен-фосфонове киселини с електрофилни реагенти вероятно се осъществява чрез междинно формиране на фосфониеви интермедиати [8].

Изследвахме халогенирането на 1,3-алкадиенфосфоновите амидоестери **II.51-II.53** и **II.55** като намерихме [12], че независимо от вида на заместителя в амидо-групата, във всички случаи протича само шестчленна хетероциклизация

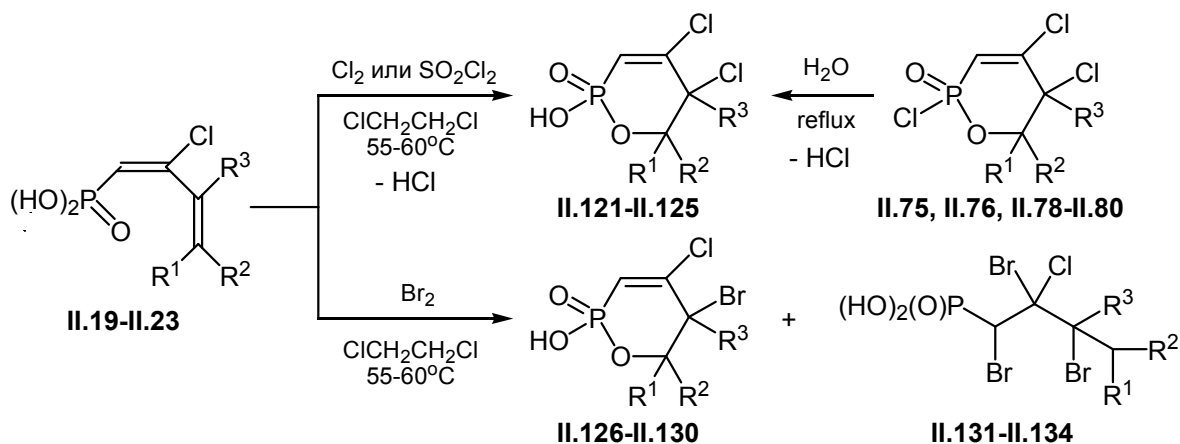
и изолиране с добри добиви като бели кристали на 2-амидо-5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксидите **II.117-II.120**.



4 примера, добив 48-56%

R = Et, Me<sub>3</sub>Si; R<sup>1</sup> = H, Me; R<sup>2</sup> = Me; R<sup>3</sup> = Me, Et; R<sup>2</sup> + R<sup>3</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, X = Cl, Br

С оглед изследване влиянието на дихидроксифосфорилната групировка [(HO)<sub>2</sub>P(O)] върху електрофилната циклизация на 2-хлоро-1,3-алкадиен-фосфоновите киселини **II.19-II.23**, изучихме реакцията на тяхното халогениране. Експерименталните данни показват [9], че независимо от вида на халогена, основното направление на реакцията е циклизацията на 1,3-диенфосфонатната система, протичаща с образуване на шестатомни хетеропръстенни съединения. При хлориране изолирахме с добри до много добри добиви само кристалните 2-хидрокси-5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксиди **II.121-II.125**. Същите хетероцикленни съединения получихме и при насрещен синтез чрез хидролиза на съответните 2,4,5-трихлоро-5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинините **II.75, II.76** и **II.78-II.80**, синтезирани чрез реакция на диеновите дихлориди **II.9, II.10** и **II.12-II.14** със сулфурил хлорид [9]. От друга страна, бромването на диенфосфоновите киселини **II.19-II.22** води до образуване с добри добиви на смес от цикличните 5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксиди **II.126-II.129** и 2-хлоро-1,2,3-трибromoалканфосфоновите киселини **II.131-II.134** в съотношение приблизително 2 : 1 [9].



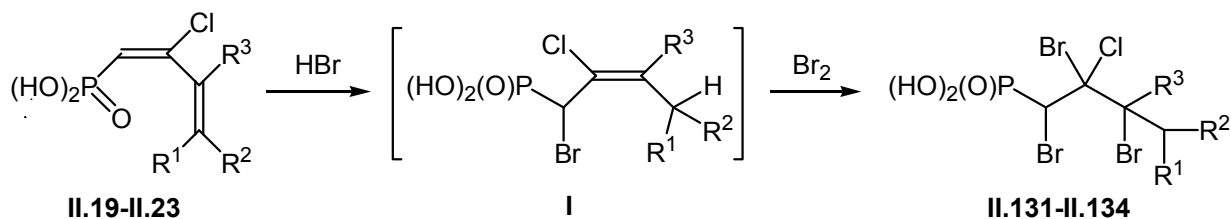
10 примера, добив 70-84% (X = Cl), добив 47-58% (X = Br)

**II.126-II.130** : **II.131-II.134** = ~2 : 1

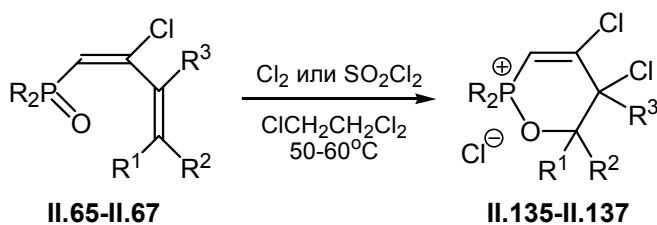
R<sup>1</sup> = H, Me; R<sup>2</sup> = Me; R<sup>3</sup> = Me, Et, *i*Pr; R<sup>2</sup> + R<sup>3</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-

Образуването на алканфосфоновите киселини **II.131-II.134** би могло да се обясни [9] с протичането на реакция на присъединяване на бромоводород, отделящ се при реакцията на циклизация, към 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите

киселини **II.19-II.23** в 4,1-положение с междинно образуване на адуктите **I**, последвана от присъединяване на бром до продуктите **II.131-II.134**.



Както вече бе отбелязано, електрофилната хетероциклизация на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфонати под действие на халогени протича вероятно чрез междинно образуване на квазифосфониеви интермедиати, които търпят процес аналогичен на втория стадий на реакцията на Арбузов, водещ до получаване на съединения с тетракоординиран фосфор [8]. Третичните 2-хлоро-1,3-алкадиенил фосфин оксиди **II.65-II.67**, в сравнение с другите производни на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите киселини, са по-трудно достъпни в синтетично отношение съединения. Да се изучи тяхното хлориране е твърде интересно, тъй като, ако се извършва циклизиция, това би довело до образуване на циклични фосфониеви соли поради невъзможността за протичане именно на процес подобен на втория стадий на реакцията на Арбузов. Действително, при хлориране на 1,3-алкадиенил фосфин оксидите **II.65-II.67** се осъществява циклизиция [15] с образуване на 2,2-диалкил-5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин-2-ониевите хлориди **II.135-II.137**.



*3 примера, добив 61-71%*

$R = \text{Me, Et}; R^1 = \text{H, Me}; R^2 = \text{Me}; R^3 = \text{Me, Et}; R^2 + R^3 = -(\text{CH}_2)_4-$

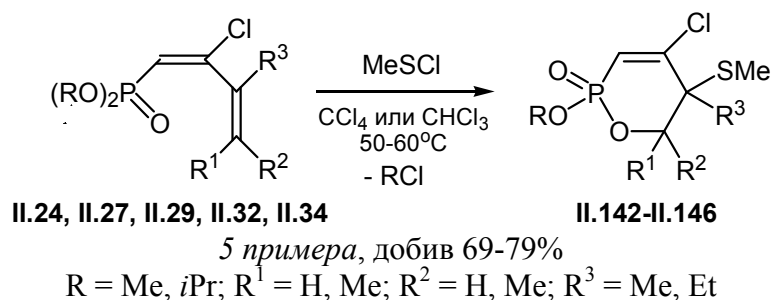
Получаването на цикличните шестатомни фосфониевите хлориди **II.135-II.137** при хлориране на 2-хлоро-1,3-алкадиенил фосфин оксидите **II.65-II.67** е още едно потвърждение за образуването в междинния стадий на съединения с квазифосфониева структура при халогенирането на производните на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите киселини, едва след което се извършва процес от Арбузовски тип след атака на халогенидния анион, елиминиране на алкил халогенид и получаване на съединения с тетракоординиран фосфорен атом [8,15].

## 2.2. СУЛФЕНИЛИРАНЕ

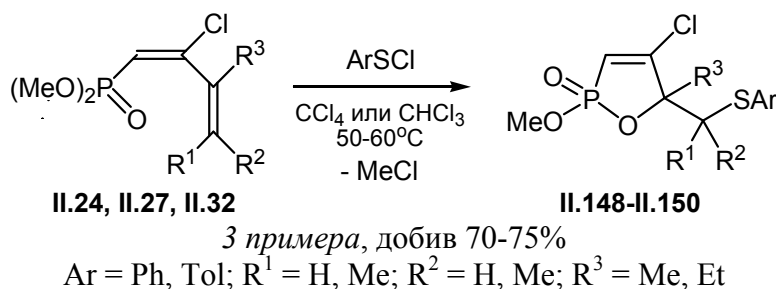
Изследванията, които проведохме върху реакциите на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфонати със сулфенил хлориди, показаха [8,16,23,24,26,27], че протичат във всички случаи хемоселективно с атака на реагента само по  $C^3-C^4$ -двойната връзка на 1,3-диеновата система от двойни връзки, след което водят до осъществяване на различни хетероциклизации и съответно до различни цик-

лични продукти в зависимост от вида на въглеродния остатък в сулфенил хлорида и заместителите при C<sup>3</sup>-C<sup>4</sup>-двойната връзка.

Реакцията на метансулфенил хлорид с 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите естери **II.24**, **II.27**, **II.29**, **II.32** и **II.34** се осъществява региоселективно с шестатомна хетероциклизация [23] и образуване с много добри добиви на 5-метилтио-5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксидите **II.142-II.146**.

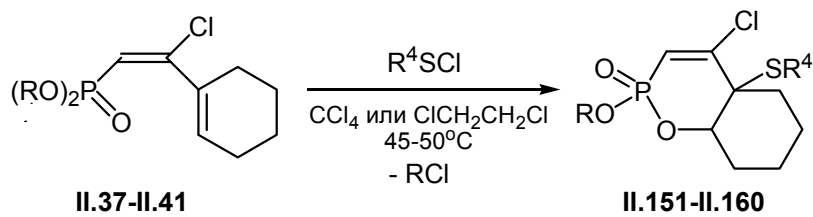


От друга страна, в противоположност на горните резултати, реакцията на 1,3-алкадиенфосфоновите естери **II.24**, **II.27** и **II.32** с арен(бензен и *p*-толуен)сулфенил хлориди се извършва само с петчленна циклизация [23] и изолиране с много добри добиви на производните на 2,5-дихидро-1,2-оксафосфола **II.148-II.150**.



Образуването на шестчленни *endo-trig* продукти при реакцията на метансулфенил хлорид с 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфонатите вероятно е благоприятствано от предпочетената *s-цис* конформация на 1,3-диеновата система от двойни връзки. Ариловият заместител при серния атом на сулфенил хлоридите навярно предизвиква известни пространствени затруднения за реализиране на *s-цис* конформация и взаимодействието вероятно се осъществява от реакционна *s-транс* конформация на изходните диенфосфонати, в резултат на което се извършва петчленна *exo-trig* хетероциклизация [23].

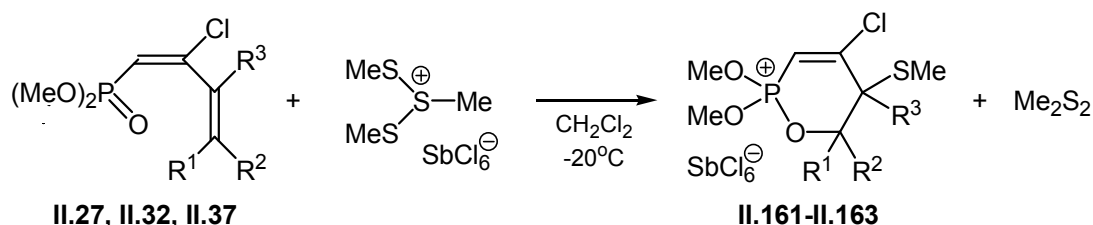
Изследванията, които проведохме върху реакцията на 2-хлоро-2-(1-циклохексенил)етенфосфонатите **II.37-II.41**, в които C<sup>3</sup>-C<sup>4</sup>-двойната връзка е включена в циклохексенов пръстен, с алкан- и аренсулфенил хлориди показаха [24], че независимо от вида на въглеродния заместител при серния атом на реагента, във всички случаи, се осъществява само шестатомна *endo-trig* хетероциклизация на 1,3-алкадиен-фосфонатната система от двойни връзки с образуване с високи добиви само на 4а-тио-4а,5,6,7,8,8а-хексахидро-2*H*-1,2-бензоксафосфинин 2-оксидите **II.151-II.160**.



10 примера, добив 70-78%  
 R = Me, Et, Pr, *i*Pr, Bu; R<sup>4</sup> = Me, *i*Pr, Ph, Tol

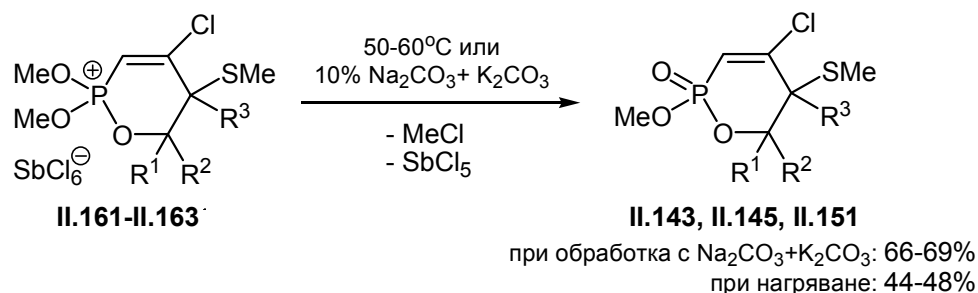
Получаването само на шестчленните бицикленни съединения **II.151-II.160**, независимо от природата на заместителя в сулфенил хлорида, би могло да се обясни от една страна, със стабилността на *s-cis* конформацията на 1,3-диеновата система при изходните 2-хлоро-2-(1-циклохексенил)етенфосфонати **II.37-II.41** (въртенето около C<sup>2</sup>-C<sup>3</sup>-връзката е затруднено поради по-малко подвижния, в сравнение с алкиловите групи, обемист циклохексенев пръстен), и от друга – с вероятно по-голямата стабилност на преходното състояние на образуване на кондензираната бициклена (пространствено по-изгодна) структура при шестчленната *6-endo-trig* циклизация в сравнение със спирановата структура при евентуалната петатомна *5-exo-trig* циклизация [24].

2-Хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите естери **I.27**, **I.32** и **I.37** съдържат като вътрешен нуклеофил фосфонатната група и от тази гледна точка са удобни субстрати за изследване на реакцията на сулфеноциклизация под действие на известния в литературата [25] сулфенилиращ реагент метил диметилтио сулфониев хексахлороантимонат (MDTSAN). Ние установихме [26], че реакцията на фосфонатите **I.27**, **I.32** и **I.37** с MDTSAN протича високо хемо- и региоселективно с получаване само на 2,2-диметокси-5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин-2-ониевите хексахлороантимонати **II.161-II.163**.



3 примера, добив 64-67%  
 R<sup>1</sup> = H, Me; R<sup>2</sup> = Me; R<sup>3</sup> = Me, Et; R<sup>2</sup> + R<sup>3</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-

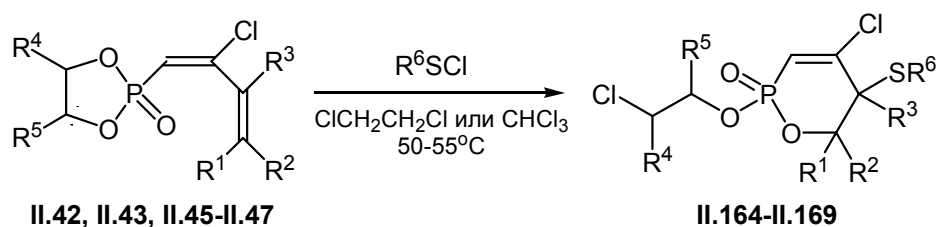
Нагряването на 1,2-оксафосфининониевите хексахлороантимонати **II.161-II.163** при температура 50-60°C или алкална среда води [26] до разпадане на фосфониевите соли с елиминиране на метил хлорид и антимонов пентахлорид като се образуват 2-метокси-5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксидите **II.143**, **II.145** и **II.151**.



Известната ниска нуклеофилност на аниона  $\text{SbCl}_6^-$  силно възпрепятства атаката върху метокси-групата и по този начин е възможно изолирането на цикличните фосфониеви соли **II.161-II.163**. Такава атака, подобна на втория стадий на прегрупировката на Арбузов, се осъществява при нагряване или в алкална среда след разпадане на комплексния анион  $\text{SbCl}_6^-$  до хлориден анион  $\text{Cl}^-$ , който атакувайки метокси-групата със следващо елиминиране на метил хлорид води до образуване на 5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксидите [26] **II.143, II.145 и II.151**.

Изолирането на цикличните фосфониеви хексахлороантимонати **II.161-II.163** потвърждава за пореден път допускането, че хетероциклизацията на производните на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите киселини под действие на електрофилни реагенти е много вероятно да протича чрез междинно образуване на циклични фосфониеви интермедиати [8,16].

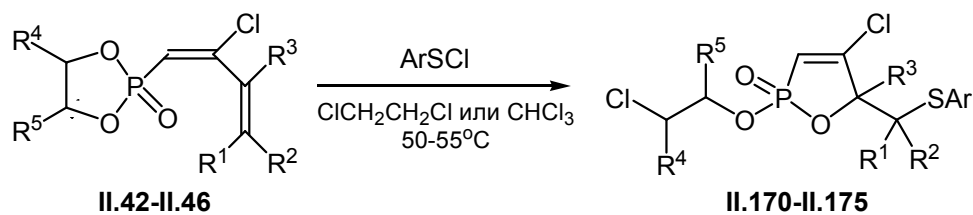
Взаимодействието на сулфенил хлориди с 1,3,2-диоксафосфоланите **II.42-II.47** се осъществява [27], подобно на реакцията на естерите на същите киселини, с хемоселективна атака на реагента по  $\text{C}^3\text{-C}^4$ -двойната връзка, след което в зависимост от вида на въглеродния заместител в сулфенил хлорида протича 5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфининова или 2,5-дихидро-1,2-оксафосфолова хетероциклизация. Реакцията на 1,3-диенфосфонатните 1,3,2-диоксафосфолани **II.42, II.43 и II.45-II.47** с алкансулфенил хлориди протича региоселективно с шестчленна хетероциклизация [27] и получаване с добри добиви на 2-хлороалкокси-5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксидите **II.164-II.169**.



*6 примера, добив 52-57%*

$\text{R}^1 = \text{H, Me}; \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3 = \text{Me, Et}; \text{R}^4 = \text{H, Me}; \text{R}^5 = \text{H, Me}; \text{R}^6 = \text{Me, } i\text{Pr}$

От друга страна, когато в реакцията участва аренсулфенил хлорид се извършва петатомна циклизация [27] с изолиране на 2-хлороалкокси-2,5-дихидро-1,2-оксафосфол 2-оксидите **II.170-II.175**.

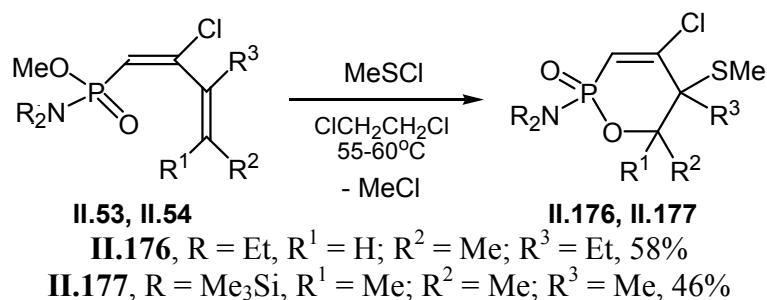


*6 примера, добив 50-54%*

$\text{R}^1 = \text{H, Me}; \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3 = \text{Me, Et}; \text{R}^4 = \text{H, Me}; \text{R}^5 = \text{H, Me}; \text{Ar} = \text{Ph, Tol}$

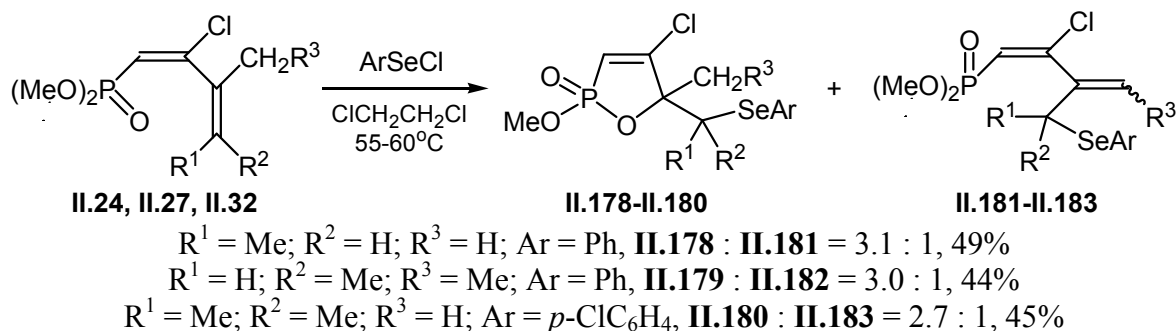
Горните резултати показват [27], че реакциите на 1,3,2-диоксафосфоланите **II.42-II.47** се извършват в зависимост от природата на заместителя при серния атом на реагента с шест- или петатомна хетероциклизация, съпроводена с отваряне на диоксафосфолановия пръстен след нуклеофилна атака на хлоридния анион. Необходимо е да отбележим, че когато заместителите в диоксафосфолановия цикъл  $R^4$  и  $R^5$  са различни, отварянето на пръстена се извършва след нуклеофилна атака върху по-малко заместения въглероден атом. Например, 1,2-оксафосфинините **II.165** и **II.168** и 1,2-оксафосфолите **II.171** и **II.175** са синтезирани от диоксафосфоланите **II.43** или **II.46** чрез разкъсване на  $CH_2-O$ -връзката, а не на  $MeCH-O$ -връзката. Този факт би могъл да се обясни от една страна с влиянието на метиловия заместител върху поляризацията на връзката и/или с пространственото пречене на същия заместител върху реакционния център в  $MeCH-O$ -връзката, което прави по-трудна нуклеофилната атака на хлоридния анион.

Сулфенилирането на амидоестерите **II.53** и **II.54** се осъществява само с шестатомна хетероциклизация, независимо от вида на заместителя в амидо-групата, с образуване на 2-амидо-5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксидите **II.176** и **II.177**, които изолирахме с добри добиви като бели кристални вещества [12].



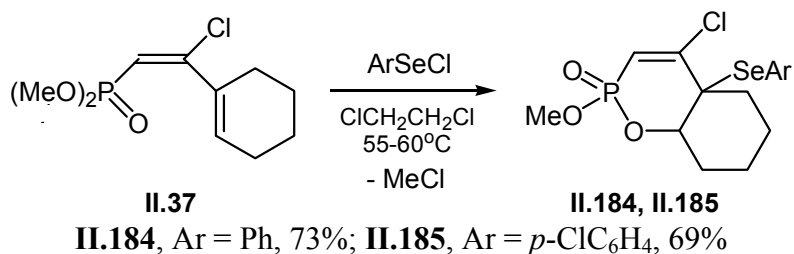
### 2.3. СЕЛЕНЕНИЛИРАНЕ

Имайки предвид, че селененил хлоридите са аналози на сулфенил хлоридите, изглежда основателно да се очаква, че взаимодействието им с 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите естери също би се осъществило с хетероциклизация на 1,3-диенфосфонатната система от двойни връзки. Това предположение се оказва частично вярно, тъй като ние установихме [28], че реакцията на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите естери **II.24**, **II.27** и **II.32** със селененил хлориди се извършва с образуване на смес от 5-арилселеноалкил-2,5-дихидро-1,2-оксафосфол 2-оксидите **II.178-II.180** и 3-арилселено-алкил-1,3-алкадиенфосфоновите естери **II.181-II.183** в съотношение 2.7÷3.1 : 1.

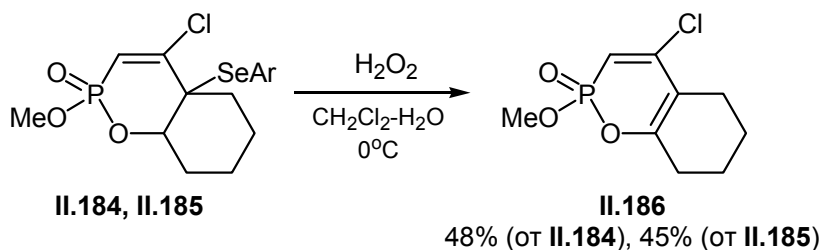


Както бе отбелязано, конфигурацията на  $C^1-C^2$ -двойната връзка в изходните диенфосфонати **II.24**, **II.27** и **II.32** е (*1E*). Реакцията им със селененил хлориди протича със запазване на (*1E*)-конфигурацията. Въпреки очакването, че олефиновият протон на  $C^4$ -атома в (*1E, 3E*)-изомера на 1,3-диенфосфоната **II.182** би трябвало да се наблюдава в  $^1H$  ЯМР-спектъра в по-слабо поле в сравнение с аналогичния протон на (*1E, 3Z*)-изомера, на базата само на химическото отместване на този протон ( $m$ ,  $\delta$  5.78 м. ч.) бе невъзможно да се определи дали 2-хлоро-3-(1-фенилселеноетил)-1,3-пентадиенфосфоната **II.182** е (*1E, 3Z*)-, (*1E, 3E*)-изомер или смес от двата изомера [28].

Взаимодействието между селененил хлориди и 2-хлоро-2-(1-циклохексенил)-етенфосфонония естер **II.37**, в който  $C^3-C^4$ -двойната връзка е включена в циклохексенев цикъл, дава само бициклените хексахидро-2*H*-1,2-бензоксафосфинин 2-оксиди **II.184** и **II.185**, които с много добри добиви са изолирани чрез прекристализация [28].



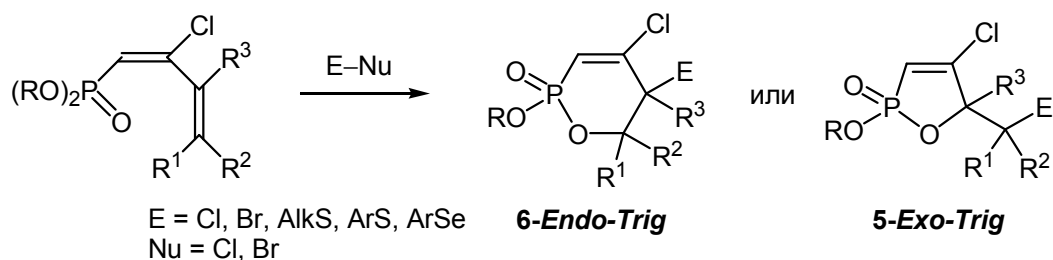
Използвайки методът на Sharpless [29] за *син*-елиминирание на селенооксиди, ние установихме, че обработката на 4*a*-арилселено-заместените бицикленни съединения **II.184** и **II.185** с водороден пероксид в  $CH_2Cl_2-H_2O$  се извършва с отделяне на арилселено-групата и получаване на 5,6,7,8-тетрахидро-2*H*-1,2-бензоксафосфинин 2-оксида **II.186**, който е изолиран чрез препаративна TLC с добри добиви.



Необходимо е да отбележим, че независимо от съществената аналогия между селененил и сулфенил хлоридите, взаимодействието на сулфенил хлориди с диенфосфононите естери не дава серни аналози на 3-арилселеноалкил-1,3-алкадиенфосфонатите **II.181-II.183**. Едно възможно обяснение на този факт се състои в различната стабилност на еписеленониевите и еписулфониевите йони [30-32]. Въпреки, че сярата и селена притежават почти еднаква електроотрицателност (S 2.44 и Se 2.48) [33], селенът има по-голям ковалентен радиус (1.16 Å) [33] от сярата (1.02 Å) [34], което прави по-слаба C-Se-връзката в междинните еписеленониеви йони и води до тяхното по-лесно разкъсване с образуване на ацикленни карбениеви йони, които вероятно са предшественици на продуктите с отворена верига [28] **II.181-II.183**.

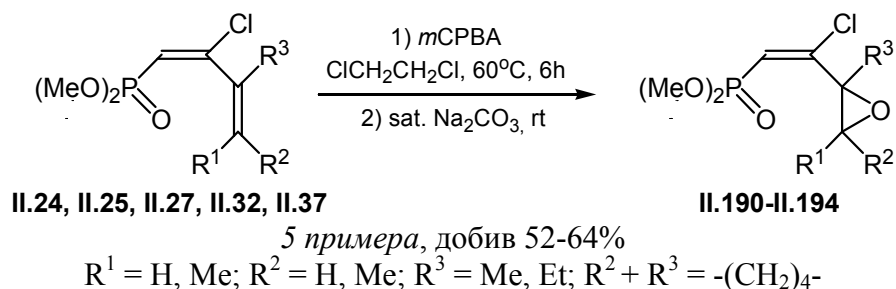


Обобщавайки, резултатите от проведените от нас реакции на производни на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите киселини с електрофилни реагенти показват [8,16], че основното направление на реакциите е циклизация на диенфосфонатната система от двойни връзки като в зависимост от вида на електрофила и вида на заместителите при C<sup>4</sup>-атома се осъществява 1,2-оксафосфининовата *6-endo-trig* или 1,2-оксафосфоловата *5-exo-trig* циклизация съгласно правилата на Baldwin [17] за образуване на пръстенни системи.



#### 2.4. ЕПОКСИДИРАНЕ НА 2-ХЛОРО-1,3-АЛКАДИЕНФОСФОНОВИ ЕСТЕРИ И ЦИКЛИЗАЦИЯ В КИСЕЛА СРЕДА

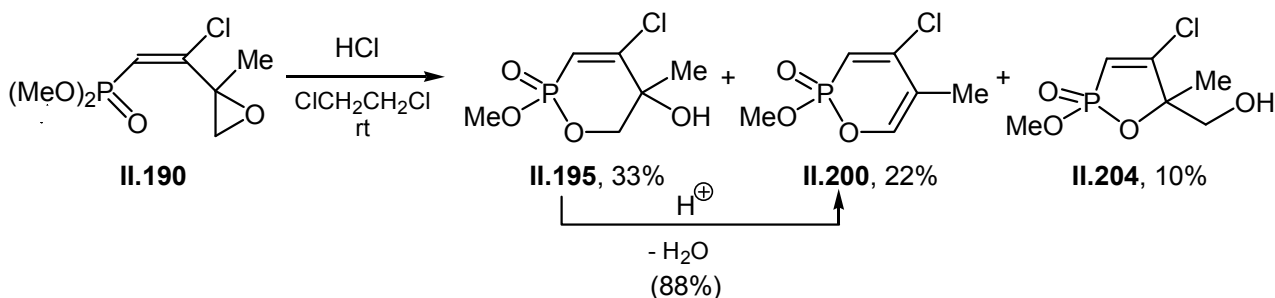
Реакцията на диметилите естери на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите киселини **II.24**, **II.25**, **II.27**, **II.32** и **II.37** с *m*-CPBA се осъществява по C<sup>3</sup>-C<sup>4</sup>-двойната връзка на 1,3-алкадиеновата система и образуване с добри добиви на 2-хлоро-2-оксиранилетенфосфоновите естери [35] **II.190-II.194**.



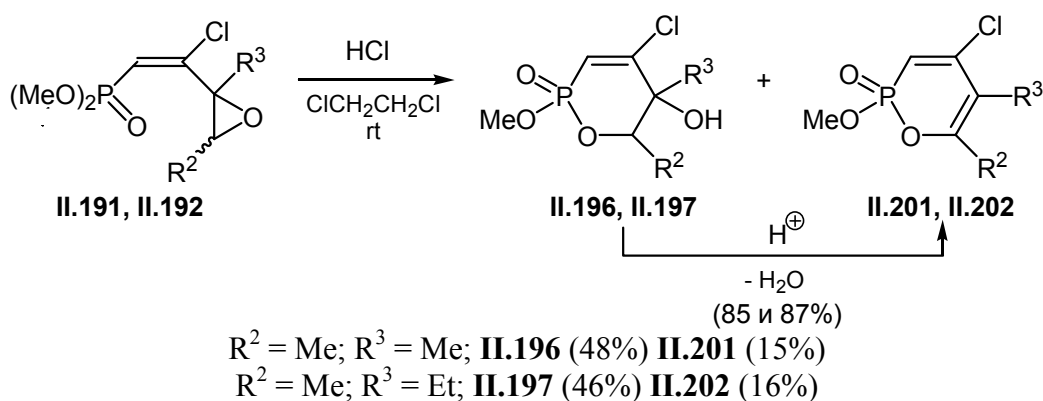
Исходните 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите естери **II.25** и **II.27** съществуват под формата на два π-диастереоизомера като съотношението между тях е (1*E*, 3*Z*) : (1*E*, 3*E*) = 3 : 1 (по <sup>1</sup>H ЯМР-данни). Анализът на <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектрите на синтезираните от тях 2-хлоро-2-оксиранилетенфосфонати **II.191** и **II.192** показва, че съотношението на диастереомерите се запазва, т. е. епоксидаването на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфонатните естери е високо стереоселективна реакция [35].

Изследвайки реакциите на синтезираните 2-хлоро-2-оксиранил-етенфосфоновите естери **II.190-II.194** в кисела среда, ние установихме, че, във всички случаи, се извършва отваряне на оксирановия пръстен и в зависимост от броя на заместителите при C<sup>3</sup>-атома на пръстена протичат реакции с образуване на различни хетероциклени съединения [35]. Така например, при отварянето на пръстена в 2-хлоро-2-(2-метилоксиранил)етенфосфоната **II.190**, притежаващ първичен C<sup>3</sup>-атом, се извършват следните три процеса: (i) шестчленна *endo*-хетероциклизация и образуване на 5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксида **II.195** с добив 33%;

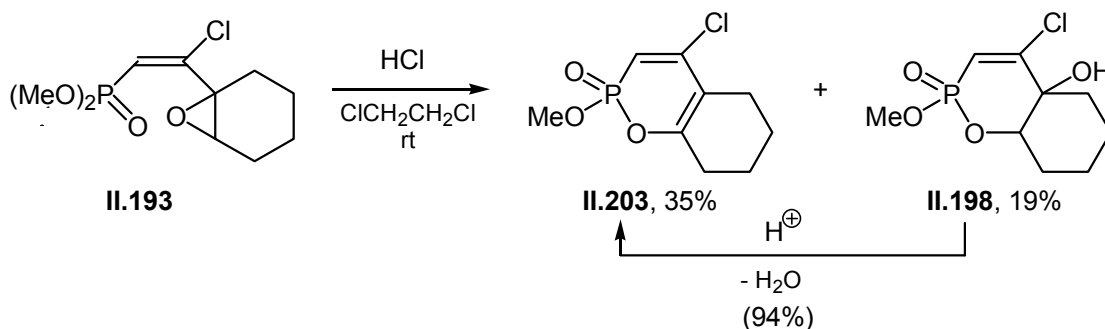
(ii) петчленна *exo*-хетероциклизация и получаване с добив 10% на 2,5-дихидро-1,2-оксафосфол 2-оксида **II.204**; и (iii) дехидратация на полученото шестатомно съединение **II.195** до 1,2-оксафосфинин 2-оксида **II.200** с добив 22% [35].



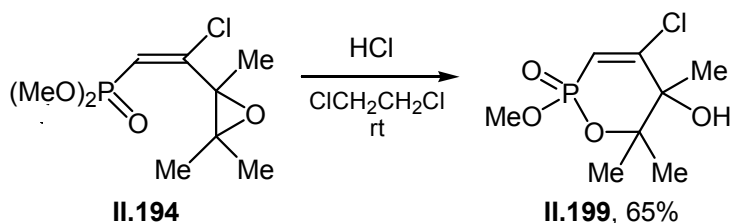
Отварянето на оксирановия пръстен във фосфорилираните оксирани **II.191** и **II.192**, съдържащи вторичен C<sup>3</sup>-атом, е съпроводено само с шестатомна *endo*-хетероциклизация с образуване на смес от дихидрооксафосфинините **II.196** и **II.197** и оксафосфинините **II.201** и **II.202** в съотношение приблизително 3 : 1 [35].



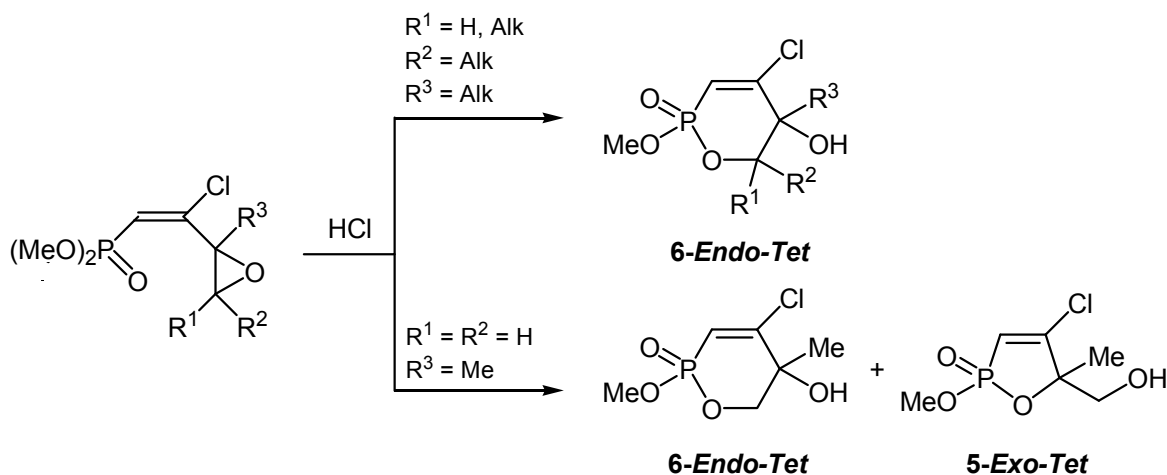
Реакцията на отваряне на пръстена в 2-хлоро-2-(7-окса-бицикло [4,1,0]хепт-1-ил)етенфосфонови естер **II.193**, който съдържа също вторичен въглероден атом в оксирановия пръстен, но той е включен и в циклохексиллов остатък, протича по малко по-различен начин. Осъществява се също само шестчленна *endo*-хетероциклизация с образуване на смес от 4а,5,6,7,8,8а-хексахидро-2*H*-1,2-бензоксафосфинин 2-оксида **II.198** и 5,6,7,8-тетрахидро-2*H*-1,2-бензоксафосфинин 2-оксида **II.203**, но съотношението между тях е 1 : 1.8, т. е. реакцията на дехидратация се извършва в по-голяма степен, което се потвърждава и от почти количествения добив при провеждане на същата реакция след изолиране на продуктите [35].



Отварянето на оксирановия и затваряне на дихидрооксафосфининовия пръстен се наблюдава и при обработка със солна киселина на триметилоксиранил-етенфосфоната **II.194**, притежаващ третичен C<sup>3</sup>-атом. Из реакционната смес се изолира с добив 65% само 5,6-дихидро-2*H*-1,2-оксафосфинин 2-оксида [35] **II.199**.

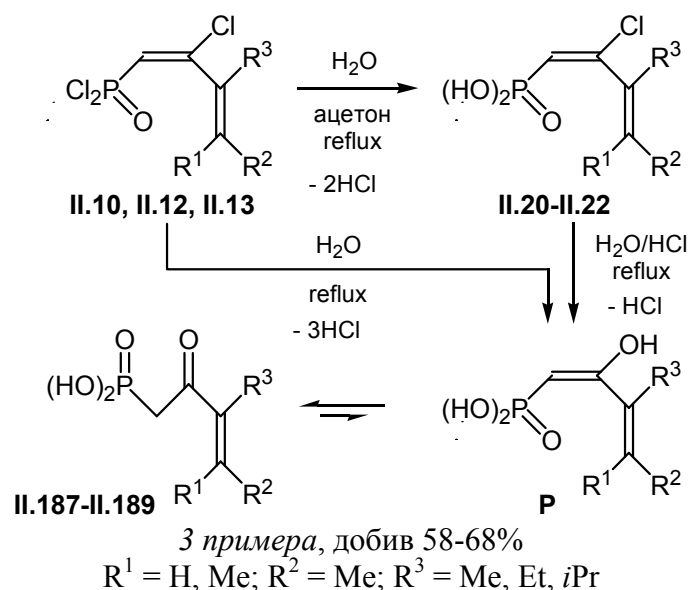


Изследваните от нас реакции на отваряне на оксирановия пръстен в синтезираните 2-хлоро-2-оксиранилетенфосфонати **II.190-II.194** притежават значителен синтетичен потенциал и са източник на хетероцикленни съединения [35]. Очевидно е, че в хода на реакциите се създават условия за конкуренция между двата типа циклизации – 1,2-оксафосфининова *6-endo-tet* и 1,2-оксафосфолова *5-exo-tet*. Променяйки заместителите при C<sup>3</sup>-атома на оксирановия цикъл в изходните оксиранилетенфосфонати **II.190-II.194** става възможно насочването на цикличните реакции към осъществяване на *6-endo-tet* или *6-endo-tet* и *5-exo-tet* циклизации.



### 3. СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ НА ХИДРОЛИРА, ХИДРАТАЦИЯ И КЕТАЛИЗАЦИЯ НА ФОСФОРИЛИРАНИ 1,3-ЕНИНИ

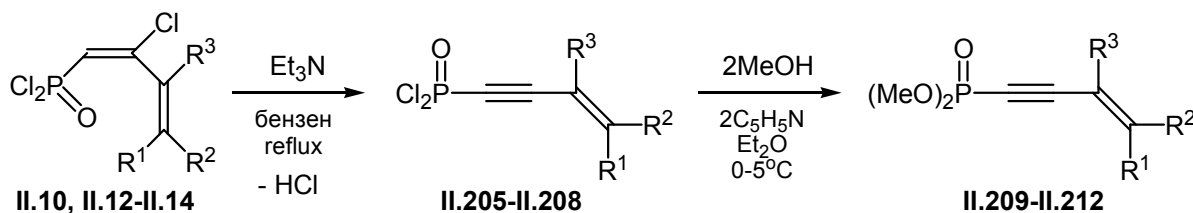
Както отбелязахме, 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите киселини се получават при хидролиза на съответните дихлориди в ацетон [9]. Обработката на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфоновите дихлориди **II.10**, **II.12** и **II.13** с вода при кипене предизвиква хидролиза както на двата хлорни атома при фосфора, така и на олефиновия хлорен атом с образуване на 2-оксо-3-алкенфосфоновите киселини **II.187-II.189** с добри добиви [36].



От друга страна, кипенето на самите киселини **II.20-II.22** с вода в присъствие на каталитично количество разредена солна киселина дава същите 2-оксо-3-алкенфосфонови киселини **II.187-II.189**. Механизмът на образуване на 2-оксо-3-алкенфосфоновите киселини **II.187-II.189** вероятно включва нуклеофилно заместване на хлорните атоми при фосфорния атом и при  $C^2$ -атома на 1,3-диеновата система с хидрокси-групи и междинно образуване на 2-хидрокси-1,3-алкадиен-фосфоновите киселини **P**, които лесно търпят оксо-енолна тавтомерия до фосфорилираните  $\alpha,\beta$ -ненаситените кетони [36].

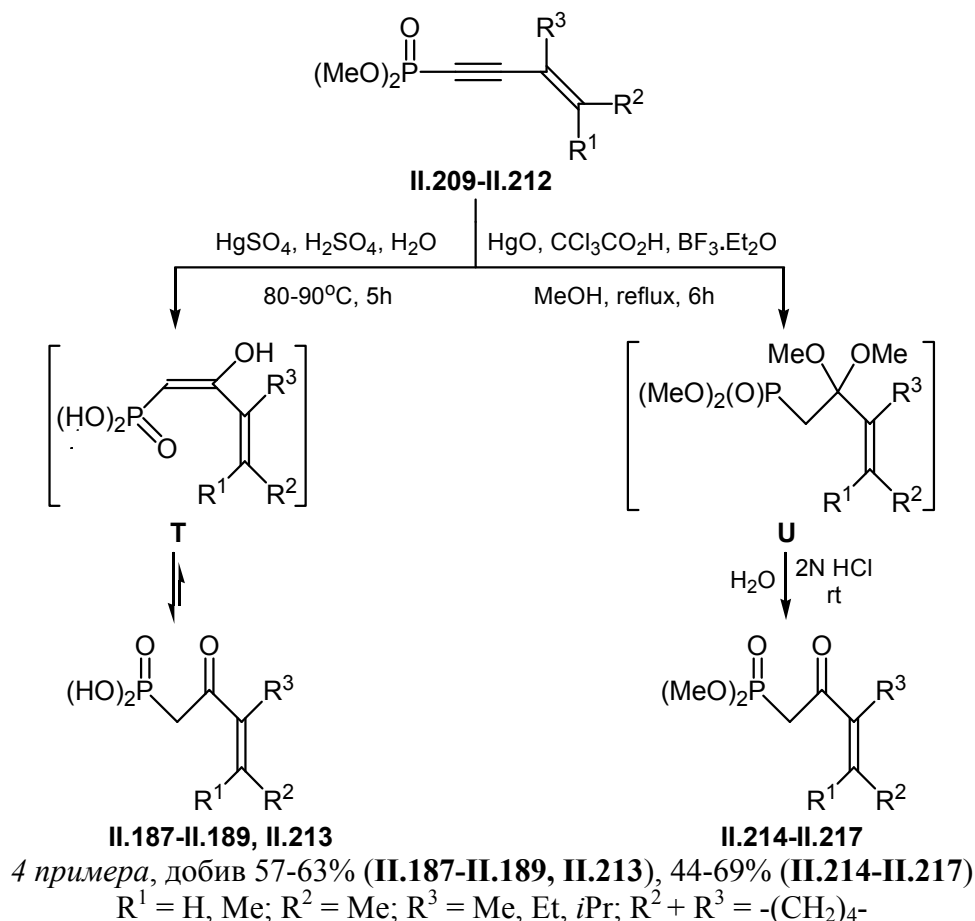
Като пример за синтетично приложение на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфонатите за получаване на ациклени съединения с интересна структура, освен за образуване на хетероциклени съединения, ние изследвахме превръщането им във фосфорилирани 1,3-алкенини и изследване на техните реакции на хидратация и кетализация.

Използвайки дихлоридите на 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфонови киселини **II.10, II.12-II.14** като изходни вещества, ние синтезирахме диметилите естери на 3-алкен-1-инфосфоновите киселини **II.209-II.212** чрез елиминиране на хлороводород под действие на триетил амин при кипене в бензен с образуване с много добри добиви на съответните дихлориди **II.205-II.208**. Следващата реакция с метанол в присъствие на пиридин дава също с много добри добиви естерите [8] **II.209-II.212**.



4 примера, добив 46-86% (**II.205-II.208**); 66-76% (**II.209-II.212**)  
 $R^1 = \text{H, Me; } R^2 = \text{Me; } R^3 = \text{Me, Et, } i\text{Pr; } R^2 + R^3 = -(\text{CH}_2)_4-$

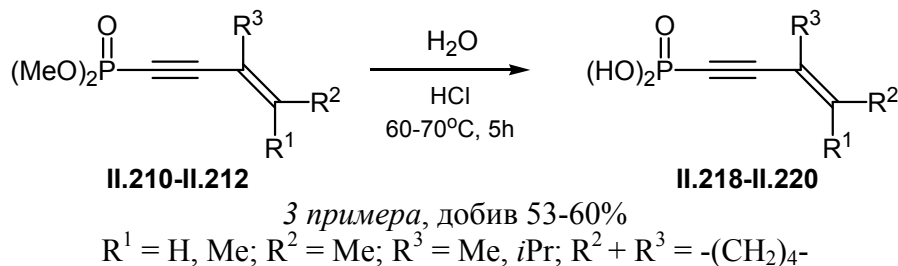
Получените в препаративни количества 3-алкен-1-инфосфонови диметилови естери **II.209-II.212** ни позволиха да изследваме техните реакции на хидратация и кетализация. При обработка на енините **II.209-II.212** с вода в присъствие на катализатор смес от живачен сулфат и сярна киселина, наред с хидратиране на тройната връзка, се осъществява и хидролиза на фосфонатната група до междинно образуване на фосфорилираните 1,3-алкадиен-2-оли **T**, които лесно тавтомеризират до очакваните 2-оксо-3-алкенфосфонови киселини **II.187-II.189, II.213** с добри добиви [37].



В търсенето на подходящи условия за хидратация на фосфорилираните 1,3-енини **II.209-II.212** без протичане на хидролиза на фосфонатната група, използвахме живачен катализатор в силно кисела, но безводна среда. Взаимодействието с метанол при кипене с използването като катализатор на смес от жълт живачен оксид, трихлорооцетна киселина и борен трифлуорид етерат води до кетализация на 1,3-енинфосфонатите **II.209-II.212**, при което се формират фосфорилираните кетали **U**. Хидролизата на кеталите **U** лесно се извършва в присъствие на разрежена солна киселина при стайна температура като се получават с добри до много добри добиви диметилите естери на 2-оксо-3-алкенфосфоновите киселини [38] **II.214-II.217**.

От друга страна, реакцията на 3-алкен-1-инфосфоновите естери **II.210-II.212** с вода в присъствие само на солна киселина води до протичане на хидро-

лиза с формиране на съответните 1,3-енинфосфонови киселини **II.218-II.220**, т. е. хидратация в отсъствие на живачен катализатор не се осъществява [38].



Получените експериментални резултати показват, че от една страна, 2-хлоро-1,3-алкадиенфосфонатите са удобни синтони на фосфорилирани 1,3-енини, чиито реакции на хидратация и кетализация, катализирани от живачни съединения, представляват удобен синтетичен подход към фосфорилираните 3-алкен-2-они. В отсъствие на живачни съединения, хидратация на тройната връзка не се осъществява, а протича хидролиза на фосфонатната част. Чрез горните реакции е осъществен един интересен синтетичен преход между фосфорилирани съединения: от 1,3-алкадиени през 1,3-алкенини до 3-алкен-2-они [38].

**Благодарност.** Настоящата работа е част от научно-изследователски проекти № 9702/2008, № РД-05-241/2009 и № РД-05-367/2010, финансирани от фонд „Научни изследвания“ на Шуменския университет „Епископ Константин Преславски“.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Emsley, J.; Hall, D. *The Chemistry of Phosphorus*, Harper and Pow: London, **1976**.
2. Quin, L. D. *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, Wiley-Interscience: New York, **1981**.
3. Корбридж, Д. *Фосфор*, Мир: Москва, **1982**.
4. *Часть 10. Соединения фосфора в Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, В. Д. Оллиса, т. 4, Химия: Москва, **1983**, с. 595-718.
5. *Часть 10. Соединения фосфора в Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, В. Д. Оллиса, т. 5, Химия: Москва, **1983**, с. 16-129.
6. Ангелов, Х. М.; Христов, В. Х. *Докл. БАН* **1981**, 34, 67-69.
7. Ангелов, Х. М.; Христов, В. Х.; Ионин, Б. И. *ЖОХ* **1981**, 51, 1230-1235.
8. Христов, В. Х. *Дисертация (дхн)*, ШУ „Епископ Константин Преславски“, Шумен, **2006**.
9. Christov, V. Ch.; V. M. Aladinova, V. M. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1997**, 131, 59-69.
10. Christov, V. Ch.; Angelov, Ch. M. *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.* **1988**, 41, 73-76.
11. Christov, V. Ch. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1998**, 134/135, 373-379.
12. Christov, V. Ch.; Prodanov, B. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1998**, 141, 79-88.

13. Ангелов, Х. М.; Христов, В. Х. *ЖОХ* **1981**, *51*, 1511-1517.
14. Christov, V. Ch.; Nikolov, N.; Angelov, Ch. M.; Dimitrova, L. *Proceeding, IVth International Symposium of Plant Growth Regulators*, Pamporovo **1987**, 362-365.
15. Christov, V. Ch. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1998**, *133*, 221-227.
16. Христов, В. Х.; Ангелов, Х. М.; Петров, А. А. *Усп. химии* **1991**, *60*, 69-102.
17. Baldwin, J. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734.
18. Шехадe, А. М.; Игнатъев, В. М.; Захаров, В. К.; Ионин, Б. И.; Петров, А. А. *ЖОХ* **1979**, *49*, 337.
19. Angelov, Ch. M.; Christov, V. Ch. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 359-360.
20. Ангелов, Х. М.; Христов, В. Х.; Ионин, Б. И.; Кирилов, М.; Петров, А. А. *ЖОХ* **1979**, *49*, 2381-2382.
21. Ангелов, Х. М.; Христов, В. Х.; Кирилов, М. *ЖОХ* **1982**, *52*, 181-185.
22. Angelov, Ch. M.; Christov, V. Ch.; J. Petrova, J.; Kirilov, M. *Phosphorus, Sulfur* **1983**, *17*, 37-45.
23. Angelov, Ch. M.; Christov, V. Ch. *Chemica Scripta* **1984**, *24*, 92-94.
24. Christov, V. Ch.; Angelov, Ch. M. *Phosphorus, Sulfur* **1988**, *40*, 155-159.
25. Capozzi, F.; Capozzi, G.; Menichetti, S. *Rev. on Heteroatom Chem.* **1988**, *1*, 178.
26. Christov, V. Ch.; Aladinova, V. M. *Sulfur Lett.* **2000**, *43*, 127-136.
27. Christov, V. Ch.; Angelov, Ch. M. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1992**, *68*, 223-226.
28. Christov, V. Ch. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1998**, *132*, 53-63.
29. Sharpless, K. B.; Gordon, K. M.; Lauer, R. F.; Patrick, D. W.; Singer, S. P.; Young, M. W. *Chem. Scripta* **1975**, *8A*, 9.
30. Brown, R. S.; Eyley, S. C.; Parsons, P. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 438.
31. Toshimitsu, A.; Aoai, T.; Owada, H. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5301.
32. Toshimitsu, A.; Hayashi, G.; Terao, K.; Uemura, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1988**, 2113.
33. Gordon, A. J.; Ford, R. A. *The Chemist's Companion*, John Wiley & Sons: New York, **1972**, p. 48.
34. *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons: New York, **1968**, *Vol. 17*, p. 84.
35. Christov, V. Ch.; Aladinova, V. M. *Synth. Commun.* **2010**, in press.
36. Christov, V. Ch.; Aladinova, V. M. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1998**, *133*, 215-220.
37. Christov, V. Ch.; Prodanov, B. *Main Group Chemistry News (MGCN) Commun.* (<http://www.gbhap.com/physical/>) **1998**, 3 p.
38. Christov, V. Ch.; Aladinova, V. M.; Prodanov, B. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1999**, *155*, 67-79.

