

Н. И. Иванова, Н. К. Гусарова, Е. А. Никитина,
С. А. Медведева, М. Л. Альперт, Б. А. Трофимов

**ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА ВТОРИЧНЫМИ
ФОСФИНОКСИДАМИ**

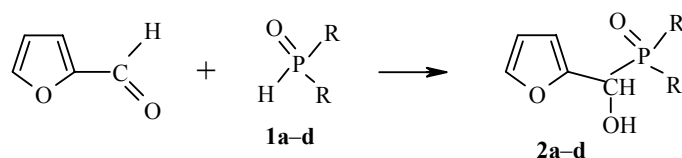
Нуклеофильное присоединение вторичных фосфиноксидов к фурфуролу протекает в мягких условиях и позволяет получать с количественным выходом 2-(диорганилфосфорилгидрокси)фураны – полифункциональные строительные блоки для органического синтеза и перспективные амфифильные лиганды для дизайна металлокомплексных катализаторов.

Ключевые слова: диорганилфосфиноксиды, 2-(диорганилфосфорилгидрокси)фураны, фурфурол, фосфорилирование.

Сведения об использовании фурфурола в фосфорорганическом синтезе для формирования связи С–Р ограничиваются, по-видимому, его реакцией с фосфином [1, 2], протекающей в присутствии кислот или солей переходных металлов и приводящей к трис(1-гидрокси-1-фурилметил)фосфину – ценному синтону и перспективному лиганду. Фурилфосфины успешно используются для получения металлокомплексных катализаторов многих важных органических реакций [3], поэтому разработка новых удобных подходов к синтезу фосфинов и фосфиноксидов с фурановыми ядрами является актуальной задачей.

С этой целью в настоящей работе мы впервые изучили реакцию фурфурола с доступными вторичными фосфиноксидами **1**, легко получаемыми на основе элементарного фосфора [4–6].

Оказалось, что фурфурол реагирует с фосфиноксидами **1a–d** при комнатной температуре или слабом нагревании (50–65 °С) в ТГФ, образуя практически с количественным выходом 2-(диорганилфосфорилгидрокси)метил)фураны **2a–d**.



1, 2 a R = *n*-Bu; **b** R = *n*-C₆H₁₃; **c** R = Ph(CH₂)₂; **d** R = 4-Py(CH₂)₂

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P

Соединение	Формула	Химические сдвиги (CDCl_3), δ , м. д. (КССВ, J , Гц)		
		^1H	^{13}C	^{31}P
2a		0.87 (6H, т, 11-Н); 1.32 (4H, м, 10-Н); 1.50 (4H, м, 9-Н); 1.57–1.88 (4H, м, 8-Н); 5.05 (1H, д, $^2J_{\text{PH}} = 7.8$, 6-Н); 6.35 (1H, т, 4-Н); 6.42 (1H, т, 3-Н); 6.52 (1H, уш. с, 6-ОН); 7.37 (1H, с, 2-Н)	12.84, 12.89 $\text{C}_{(11)}$, 22.53 $\text{C}_{(10)}$, 23.65, 23.81 $\text{C}_{(9)}$, 23.94 (д, $\text{C}_{(8)}$), $^1J_{\text{PC}} = 59.0$, 24.14 (д, $\text{C}_{(8)}$), $^1J_{\text{PC}} = 61.7$, 65.48 (д, $\text{C}_{(6)}$), $^1J_{\text{PC}} = 80.1$, 107.93 (д, $\text{C}_{(4)}$), $^3J_{\text{PC}} = 6.1$, 110.01 $\text{C}_{(3)}$, 141.62 $\text{C}_{(2)}$, 150.69 $\text{C}_{(5)}$	48.81
2b		0.86 (6H, т, 13-Н); 1.25 (4H, м, 12-Н); 1.33 (4H, м, 11-Н); 1.56 (4H, м, 8-Н); 1.67 (4H, м, 9-Н); 1.83 (4H, м, 10-Н); 5.06 (1H, д, $^2J_{\text{PH}} = 7.48$, 6-Н); 5.95 (1H, уш. с, 6-ОН); 6.35 (1H, т, 4-Н); 6.42 (1H, т, 3-Н); 7.24 (1H, с, 2-Н)	13.98 $\text{C}_{(13)}$, 21.22 $\text{C}_{(12)}$, 22.42 $\text{C}_{(11)}$, 24.66 (д, $\text{C}_{(8)}$), $^1J_{\text{PC}} = 62.1$, 25.56 (д, $\text{C}_{(8)}$), $^1J_{\text{PC}} = 60.8$, 30.85 (д, $\text{C}_{(9)}$), $^2J_{\text{PC}} = 13.7$, 30.88 (д, $\text{C}_{(9)}$), $^2J_{\text{PC}} = 13.8$, 31.24 (д, $\text{C}_{(10)}$), $^3J_{\text{PC}} = 5.1$, 66.49 (д, $\text{C}_{(6)}$), $^1J_{\text{PC}} = 77.9$, 108.68 (д, $\text{C}_{(4)}$), $^2J_{\text{PC}} = 5.6$, 110.78 $\text{C}_{(3)}$, 142.31 $\text{C}_{(2)}$, 151.08 $\text{C}_{(5)}$	48.92
2c		2.03 (4H, м, 8-Н); 2.90 (4H, м, 9-Н); 5.16 (1H, д, $^2J_{\text{PH}} = 8.0$, 6-Н); 6.38 (1H, т, 4-Н); 6.48 (1H, т, 3-Н); 6.63 (1H, уш. с, 6-ОН); 7.23 (10H, м, Ph); 7.40 (1H, с, 2-Н)	26.50 (д, $\text{C}_{(8)}$), $^1J_{\text{PC}} = 58.7$, 27.80 (д, $\text{C}_{(8)}$), $^1J_{\text{PC}} = 59.1$, 26.96 (д, $\text{C}_{(9)}$), $^2J_{\text{PC}} = 3.8$, 66.67 (д, $\text{C}_{(6)}$), $^1J_{\text{PC}} = 75.4$, 108.73 (д, $\text{C}_{(4)}$), $^3J_{\text{PC}} = 6.0$, 110.60 $\text{C}_{(3)}$, 125.95, 126.05 C_{-p} , 127.66 C_{-o} , 128.18, 128.24 C_{-m} , 136.67 $\text{C}_{(2)}$, 142.31 (д, C_{-ipso}), $^3J_{\text{PC}} = 2.1$, 149.86 $\text{C}_{(5)}$	49.84
2d		2.03 (4H, м, 8-Н); 2.86 (4H, м, 9-Н); 5.18 (1H, д, $^2J_{\text{PH}} = 8.8$, 6-Н); 6.40 (1H, т, 4-Н); 6.47 (1H, т, 3-Н); 6.93 (1H, уш. с, 6-ОН); 7.11, (4H, д, д, 12-, 14-Н); 7.42 (1H, с, 2-Н); 8.45 (4H, т, 11-, 15-Н)	25.59 (д, $\text{C}_{(8)}$), $^1J_{\text{PC}} = 60.8$, 26.13 (д, $\text{C}_{(8)}$), $^1J_{\text{PC}} = 59.1$, 26.29 (д, $\text{C}_{(9)}$), $^2J_{\text{PC}} = 4.0$, 65.87 (д, $\text{C}_{(6)}$), $^1J_{\text{PC}} = 81.0$, 108.76 (д, $\text{C}_{(4)}$), $^3J_{\text{PC}} = 7.0$, 110.69 $\text{C}_{(3)}$, 123.06, 123.14 $\text{C}_{(11)}$, $\text{C}_{(15)}$, 142.53 $\text{C}_{(2)}$, 149.05, 149.17 $\text{C}_{(12)}$, $\text{C}_{(14)}$, 149.75, 149.89 $\text{C}_{(10)}$, 150.15 $\text{C}_{(5)}$	47.58

Контроль за ходом реакции осуществляли методом ЯМР ^{31}P по исчезновению сигнала исходных вторичных фосфиноксидов **1a–d** в области 30–32 м. д. и по появлению новых сигналов в области 47–50 м. д., относящихся к третичным фосфиноксидам.

На примере дибutil- и бис(2-фенилэтил)фосфиноксидов **1a,c** показано, что вторичные фосфиноксиды реагируют с фурфуролом уже при 25–26 °С (ТГФ); при этом их конверсия через 24 ч составляет 80–86%. Последующее нагревание (50 °С) реакционных смесей в течение 2–3 ч приводит к количественному превращению фосфиноксидов **1a,c** в соответствующие фосфорилфураны **2a,c**.

Реакцию фурфуrolа с дигексил- и бис[2-(4-пиридил)этил]фосфиноксидами **1b,d** проводили при ~50–65 °С; количественная конверсия этих фосфиноксидов в фосфорилфураны **2b,d** наблюдалась через 20–24 ч.

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **2a–d** наиболее характерными являются сигналы группы СН фрагмента ОСНР=О: дублет при 5.05–5.18 м. д. с геминальной КССВ $^{31}\text{P}-^1\text{H}$, равной 7.45–8.80 Гц (ЯМР ^1H), и дублет в области 65.48–66.67 м. д. ($^1J_{\text{PC}} \sim 75\text{--}81$ Гц; ЯМР ^{13}C). Анизотропность двух химически эквивалентных заместителей при атоме фосфора в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C обусловлена их диастереотопией. Такая же неэквивалентность наблюдалась и в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C 2-(диорганилфосфорилгидроксиметил)-1-органилимидазолов [7].

В ИК спектрах **2a–d** полоса валентных колебаний гидроксильной группы проявляется в области 3118–3146 cm^{-1} , что обусловлено, по-видимому, наличием ВМВС с участием фосфорильного фрагмента. Подобное смещение полосы валентных колебаний гидроксильной группы в длинноволновую область отмечено также для аналогичных продуктов присоединения вторичных фосфиноксидов к 3-(триалкилсилил)- и 3-(триалкилгермил)-2-пропиналям [8].

Таким образом, реакция фурфуrolа с вторичными фосфиноксидами является удобным и эффективным методом синтеза новых полифункциональных 2-(диорганилфосфорилгидроксиметил)фуранов – высокореакционноспособных строительных блоков и перспективных полидентатных липофильных лигандов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрометре Specord IR-75 в микрослое и в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P записаны на спектрометре Bruker DPX-400 (400, 100 и 161 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС, внешний – 85% H_3PO_4 .

Общая методика. Смесь 11 ммоль фурфуrolа и 10 ммоль диорганилфосфиноксида в 10 мл ТГФ перемешивают 20–24 ч при 50–55 °С, наблюдая за ходом реакции с помощью спектроскопии ЯМР ^{31}P . Растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток переосаждают из хлороформа пентаном (для соединений **2a,b,d**) или перекристаллизовывают из гексана (соединение **2c**). После упаривания растворителя получают соединения **2a–d**.

2-(Дибutilфосфорилгидроксиметил)фуран (2a), вязкая неперегоняющаяся жидкость. Выход 2.5 г (97%). ИК спектр (микрослой), ν , cm^{-1} : 1145 (P=O), 3136 уш. с (OH). Найдено, %: С 60.45; Н 8.97; Р 11.99. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: С 60.22; Н 8.91; Р 11.90.

2-(Дигексилфосфорилгидроксиметил)фуран (2b), вязкая неперегоняющаяся жид-

кость. Выход 3.1 г (97%). ИК спектр (микрослой), ν , см^{-1} : 1146 (P=O), 3146 уш. с (OH). Найдено, %: С 64.53; Н 10.19; Р 9.63. $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: С 64.94; Н 9.84; Р 9.82.

2-[Бис(2-фенилэтил)фосфорилгидроксиметил]фуран (2c), т. пл. 82–84 °С (из гексана). Выход 3.5 г (98%). ИК спектр (КВг), ν , см^{-1} : 1144 (P=O), 3123 уш. с (OH). Найдено, %: С 71.17; Н 6.54; Р 8.74. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: С 71.14; Н 6.88; Р 8.90.

2-{Бис[2-(4-пиридил)этил]фосфорилгидроксиметил}фуран (2d), вязкая неперегоняющаяся жидкость. Выход 3.4 г (95%). ИК спектр (микрослой), ν , см^{-1} : 1156 (P=O), 3118 уш. с (OH). Найдено, %: С 63.97; Н 5.89; N 7.72; Р 8.43. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: С 64.04; Н 5.94; N 7.86; Р 8.69.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P для соединений **2a–d** приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Reuter, L. Orthner, Пат. ФРГ 1075610; *РЖХим.*, **21**, Л83 (1961).
2. Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, С. Н. Арбузова, *Успехи химии*, **68**, 240 (1999).
3. N. G. Andersen, B. A. Keay, *Chem. Rev.*, **101**, 997 (2001).
4. Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, L. Brandsma, *Main Group Chem. News*, **4**, 18 (1996).
5. Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, С. Н. Арбузова, Б. А. Трофимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1695 (1998).
6. Н. К. Гусарова, Л. Брандсма, С. Н. Арбузова, С. Ф. Малышева, Б. А. Трофимов, *ЖОрХ*, **32**, 269 (1996).
7. Н. К. Гусарова, С. Н. Арбузова, А. М. Реуцкая, Н. И. Иванова, Л. В. Байкалова, Л. М. Синеговская, Н. Н. Чипанина, А. В. Афонин, И. А. Зырянова, *XTC*, **72** (2002).
8. N. K. Gusarova, A. M. Reutskaya, N. I. Ivanova, A. S. Medvedeva, M. M. Demina, P. S. Novopashin, A. V. Afonin, A. I. Albanov, B. A. Trofimov, *J. Organomet. Chem.*, **659**, 172 (2002).

*Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033
e-mail: n_iva@irioch.irk.ru*

Поступило в редакцию 06.11.2002