

УДК 547.76:543.429.23:543.51

DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-4-33-37

**РЕАГЕНТ PBr_3 В СИНТЕЗЕ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ
И 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 1*H*-ФОСФОЛАНОКСИДОВ**

© Е.Ю. Булыкина, А.Л. Махаматханова, Т.В. Тюмкина

Взаимодействием реагента PBr_3 с замещенными 1-этилалюмоланами, синтезированными по реакции каталитического циклоалюминирования терминальных алкенов и стирола, с последующей стадией гидролиза получены 3-алкил(арил)-1*H*-фосфоланоксиды с выходом 64–81% и 2-фенил-1*H*-фосфоланоксид с выходом 23%.

Ключевые слова: алюмоланы, циклоалюминирование, гетероциклические соединения, фосфоланоксиды, трибромид фосфора.

Введение. Фосфоланоксиды – класс пятичленных циклических органических соединений, содержащих один атом фосфора в цикле, находят широкое применение в качестве эффективных интермедиатов [1, 2], лигандов для металлоорганической химии и катализа [3], препаратов для медицины и сельского хозяйства [4]. Исследования, направленные на разработку эффективных методов синтеза фосфоланоксидов и их производных с применением простых и доступных реагентов представляют большой практический интерес. Одним из новых и перспективных направлений в синтезе пятичленных циклических фосфорорганических соединений (ФОС) является прямое *in situ* превращение алюмоланов (алюминациклопентанов и алюминациклопентенов), образующихся в результате реакции каталитического циклоалюминирования неопределенных соединений (алкенов, алкинов, α,ω -диолефинов, норборненов), в соответствующие фосфолены и фосфолы с помощью алкил(арил)дигалогенидов фосфора [5–7]. Недавно нами предложен метод синтеза 3-алкил(арил)-1*H*-фосфоланоксидов реакцией замещения атома алюминия в алюмоланах на атом фосфора с помощью трихлорида фосфора [8, 9]. В рамках проводимых нами исследований по синтезу пятичленных циклических ФОС мы изучили реакцию 3-замещенных, 2-замещенных

и норборнан-аннелированных алюмоланов с PBr_3 в качестве фосфорного реагента.

Экспериментальная часть. Хроматографический анализ проводили на приборе Shimadzu GC-9A, колонка 2000×2 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-HMDS (0.125–0.160 мм), газ-носитель – гелий (30 мл/мин), при программировании температуры от 50 до 300°C со скоростью 8°C/мин. Спектры ЯМР 1H , ^{13}C и ^{31}P записаны в $CDCl_3$ на спектрометре “Bruker Avance-400” (100,58 МГц для ^{13}C , 400,00 МГц для 1H и 161,92 МГц для ^{31}P). Масс-спектры соединений регистрировали на приборе “Shimadzu”, модель GCMS-QP2010 Plus (стеклянная капиллярная колонка SLB-5ms 60000×0.25мм×0.25μm (Supelco, США), газ-носитель-гелий, программирование температуры от 40 до 280°C со скоростью 5 град/мин, температура испарителя 280°C, температура источника ионов 200°C, 70 эВ). Соотношение продуктов устанавливали по интегральной интенсивности сигналов в спектре ЯМР ^{31}P . Реакции с металлоорганическими соединениями проводили в токе сухого аргона.

Методика синтеза 3-алкил(арил)-1*H*-фосфоланоксидов (общая методика). В двух-

БУЛЫКИНА Екатерина Юрьевна, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: bulkety@mail.ru

МАХАМАТХАНОВА Алевтина Леонидовна – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: alena_ink@mail.ru

ТЮМКИНА Татьяна Викторовна – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: ttvnmr@gmail.com

горлую круглодонную колбу, установленную на магнитной мешалке, в атмосфере аргона помещали 5 ммоль α -олефина и 0.25 ммоль (5 мол. %) катализатора Cr_2ZrCl_2 . Реакционную массу охлаждали и добавляли 5 ммоль AlEt_3 . Температуру повышали до 40°C и перемешивали в течение 4 часов. Затем к реакционной массе добавляли 15 мл хлористого метилена, смесь охлаждали до -10°C и медленно приливали 15 ммоль (1.31 мл) PBr_3 . Температуру доводили до комнатной и перемешивали в течение 4 часов до обесцвечивания раствора. Затем реакционную массу вновь охлаждали до -10°C и по каплям добавляли дистиллированную воду. Органический слой отделяли, водный слой дважды экстрагировали CH_2Cl_2 . Объединенную органическую фракцию выдерживали над MgSO_4 , растворитель отгоняли на ротаторном испарителе и целевые 1*H*-фосфоляноксиды **2a-e** выделяли вакуумной перегонкой в виде бесцветных масел.

3-Бутил-1*H*-фосфоляноксид (2a), смесь двух изомеров (*син* : *анти* = 1:1). Выход 72%, бесцветное масло, *bp* $76-77^\circ\text{C}$ (1 мм.рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (Дж, Гц): 0.70–0.75 (м, 6H, $\text{C}(9^1)\text{H}_3$, $\text{C}(9^2)\text{H}_3$), 1.12–1.34 (м, 13H, $\text{C}(3^1)\text{H}_2$, $\text{C}(3^2)\text{H}_2$, $\text{C}(2^1)\text{H}_2$, $\text{C}(2^2)\text{H}_2$, $\text{C}(1^1)\text{H}_2$, $\text{C}(1^2)\text{H}_2$, $\text{C}(2^1)\text{H}_a$), 1.47–1.53 (м, 2H, $\text{C}(4^2)\text{H}_2$), 1.62–1.74 (м, 2H, $\text{C}(3^1)\text{H}$, $\text{C}(5^2)\text{H}_a$), 1.82–1.96 (м, 5H, $\text{C}(5^1)\text{H}_2$, $\text{C}(4^1)\text{H}_a$, $\text{C}(4^1)\text{H}_b$, $\text{C}(2^1)\text{H}_b$), 2.06 (м, 1H, $\text{C}(3^2)\text{H}$), 2.17–2.25 (м, 3H, $\text{C}(5^2)\text{H}_b$, $\text{C}(2^2)\text{H}_2$), 7.35 (д, $^1J_{\text{P-H}} = 465.2$, PH), 7.37 (д, $^1J_{\text{P-H}} = 466.5$, PH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (*J*, Гц): 13.80 ($\text{C}(4^{1,2})$), 22.43 ($\text{C}(3^{1,2})$), 25.49 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 64.4$, $\text{C}(5^1)$), 27.04 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 63.4$, $\text{C}(5^2)$), 29.33 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 8.0$, $\text{C}(4^1)$), 29.66 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 6.0$, $\text{C}(4^2)$), 29.72 ($\text{C}(2^{1,2})$), 32.05 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 66.4$, $\text{C}(2^1)$), 32.86 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 64.4$, $\text{C}(2^2)$), 35.37 (д, $^3J_{\text{C-P}} = 13.1$, $\text{C}(1^1)$), 35.60 (д, $^3J_{\text{C-P}} = 12.1$, $\text{C}(1^2)$), 36.88 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 11.1$, $\text{C}(3^1)$), 38.16 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 7.0$, $\text{C}(3^2)$). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$, δ , м.д. (*J*, Гц): 46.96; 49.76. GC-MS, *m/z*: 160 $[\text{M}]^+$.

3-Гексил-1*H*-фосфоляноксид (2b), смесь двух изомеров (*син* : *анти* = 1:1). Выход 78%, бесцветное масло, *bp* $102-103^\circ\text{C}$ (1 мм.рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (Дж, Гц): 0.73–0.85 (м, 6H, $\text{C}(6^1)\text{H}_3$, $\text{C}(6^2)\text{H}_3$), 1.14–1.35 (м, 21H, $\text{C}(5^1)\text{H}_2$, $\text{C}(5^2)\text{H}_2$, $\text{C}(4^1)\text{H}_2$, $\text{C}(4^2)\text{H}_2$, $\text{C}(3^1)\text{H}_2$, $\text{C}(3^2)\text{H}_2$, $\text{C}(2^1)\text{H}_2$, $\text{C}(2^2)\text{H}_2$, $\text{C}(1^1)\text{H}_2$, $\text{C}(1^2)\text{H}_2$, $\text{C}(2^1)\text{H}_a$), 1.49–1.56 (м, 2H, $\text{C}(4^2)\text{H}_2$), 1.65–1.75 (м, 2H, $\text{C}(3^1)\text{H}$, $\text{C}(5^2)\text{H}_a$), 1.83–1.99 (м, 5H, $\text{C}(5^1)\text{H}_2$, $\text{C}(4^1)\text{H}_a$, $\text{C}(4^1)\text{H}_b$, $\text{C}(2^1)\text{H}_b$), 2.09 (м, 1H, $\text{C}(3^2)\text{H}$), 2.20–2.28 (м, 3H, $\text{C}(5^2)\text{H}_b$, $\text{C}(2^2)\text{H}_2$), 7.36

(д, $^1J_{\text{P-H}} = 464.4$, PH), 7.39 (д, $^1J_{\text{P-H}} = 465.6$, PH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (*J*, Гц): 13.93 ($\text{C}(6^{1,2})$), 22.45 ($\text{C}(5^{1,2})$), 25.45 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 64.8$, $\text{C}(5^1)$), 26.95 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 63.4$, $\text{C}(5^2)$), 27.56 ($\text{C}(2^{1,2})$), 29.08 ($\text{C}(3^{1,2})$), 29.40 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 8.55$, $\text{C}(4^1)$), 29.68 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 6.2$, $\text{C}(4^2)$), 31.58 ($\text{C}(4^{1,2})$), 31.99 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 66.2$, $\text{C}(2^1)$), 32.77 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 64.7$, $\text{C}(2^2)$), 35.71 (д, $^3J_{\text{C-P}} = 13.2$, $\text{C}(1^1)$), 35.95 (д, $^3J_{\text{C-P}} = 12.5$, $\text{C}(1^2)$), 37.00 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 10.9$, $\text{C}(3^1)$), 38.22 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 7.6$, $\text{C}(3^2)$). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$, δ , м.д. (*J*, Гц): 48.68; 49.08. GC-MS, *m/z*: 188 $[\text{M}]^+$.

3-Октил-1*H*-фосфоляноксид (2c), смесь двух изомеров (*син* : *анти* = 1:1). Выход 81%, бесцветное масло, *bp* $127-128^\circ\text{C}$ (1 мм.рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (Дж, Гц): 0.70–0.82 (м, 6H, $\text{C}(8^1)\text{H}_3$), 1.10–1.39 (м, 25H, $\text{C}(7^1)\text{H}_2$, $\text{C}(7^2)\text{H}_2$, $\text{C}(6^1)\text{H}_2$, $\text{C}(6^2)\text{H}_2$, $\text{C}(5^1)\text{H}_2$, $\text{C}(5^2)\text{H}_2$, $\text{C}(4^1)\text{H}_2$, $\text{C}(4^2)\text{H}_2$, $\text{C}(3^1)\text{H}_2$, $\text{C}(3^2)\text{H}_2$, $\text{C}(2^1)\text{H}_2$, $\text{C}(2^2)\text{H}_2$, $\text{C}(1^1)\text{H}_2$, $\text{C}(1^2)\text{H}_2$, $\text{C}(2^1)\text{H}_a$), 1.48–1.56 (м, 2H, $\text{C}(4^2)\text{H}_2$), 1.65–1.75 (м, 2H, $\text{C}(3^1)\text{H}$, $\text{C}(5^2)\text{H}_a$), 1.83–1.99 (м, 5H, $\text{C}(5^1)\text{H}_2$, $\text{C}(4^1)\text{H}_a$, $\text{C}(4^1)\text{H}_b$, $\text{C}(2^1)\text{H}_b$), 2.09 (м, 1H, $\text{C}(3^2)\text{H}$), 2.20–2.28 (м, 3H, $\text{C}(5^2)\text{H}_b$, $\text{C}(2^2)\text{H}_2$), 7.33 (д, $^1J_{\text{P-H}} = 464.4$, PH), 7.35 (д, $^1J_{\text{P-H}} = 464.4$, PH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (*J*, Гц): 14.15 ($\text{C}(8^{1,2})$), 22.69 ($\text{C}(7^{1,2})$), 25.17 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 64.4$, $\text{C}(5^1)$), 26.78 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 64.4$, $\text{C}(5^2)$), 28.60 ($\text{C}(2^{1,2})$), 28.90 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 8.1$, $\text{C}(4^1)$), 29.03 ($\text{C}(4^{1,2})$), 29.28 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 6.0$, $\text{C}(4^2)$), 29.33 ($\text{C}(5^{1,2})$), 29.57 ($\text{C}(3^{1,2})$), 31.72 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 63.4$, $\text{C}(2^1)$), 32.58 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 66.4$, $\text{C}(2^2)$), 35.09 (д, $^3J_{\text{C-P}} = 13.1$, $\text{C}(1^1)$), 35.10 (д, $^3J_{\text{C-P}} = 12.1$, $\text{C}(1^2)$), 36.35 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 10.1$, $\text{C}(3^1)$), 37.72 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 7.1$, $\text{C}(3^2)$). Спектр ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$, δ , м.д. (*J*, Гц): 44.88; 46.81. GC-MS, *m/z*: 216 $[\text{M}]^+$.

3-Бензил-1*H*-фосфоляноксид (2d), смесь двух изомеров (*син* : *анти* = 1:1). Выход 64%, бесцветное масло, *bp* $150-156^\circ\text{C}$ (1 мм.рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (Дж, Гц): 1.2–1.38 (м, 1H, $\text{C}(4^1)\text{H}_a$), 1.31–1.63 (м, 2H, $\text{C}(2^1)\text{H}_a$, $\text{C}(2^2)\text{H}_a$), 1.61–1.85 (м, 2H, $\text{C}(4^2)\text{H}_a$, $\text{C}(5^1)\text{H}_a$), 1.84–2.20 (м, 6H, $\text{C}(2^1)\text{H}_b$, $\text{C}(4^1)\text{H}_b$, $\text{C}(4^2)\text{H}_b$, $\text{C}(3^1)\text{H}$, $\text{C}(5^2)\text{H}_a$, $\text{C}(5^2)\text{H}_b$), 2.21–2.36 (м, 2H, $\text{C}(2^2)\text{H}_b$, $\text{C}(5^1)\text{H}_b$), 2.47–2.57 (м, 1H, $\text{C}(3^2)\text{H}$), 2.70 (д, 2H, $^3J = 8.0$, $\text{C}(1^1)\text{H}_2$), 2.78 (д, 2H, $^3J = 8.0$, $\text{C}(1^2)\text{H}_2$), 7.16–7.28 (м, 6H, $\text{C}(3^1)\text{H}$, $\text{C}(4^1)\text{H}$, $\text{C}(5^1)\text{H}$, $\text{C}(3^2)\text{H}$, $\text{C}(4^2)\text{H}$, $\text{C}(5^2)\text{H}$), 7.28–7.37 (м, 4H, $\text{C}(2^1)\text{H}$, $\text{C}(4^1)\text{H}$, $\text{C}(2^2)\text{H}$, $\text{C}(4^2)\text{H}$), 7.39 (д, 1H, $^1J_{\text{P-H}} = 464.0$, PH), 7.47 (д, 1H, $^1J_{\text{P-H}} = 460.0$, PH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (*J*, Гц): 25.68 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 64.4$, $\text{C}(5^1)$), 27.25 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 64.4$, $\text{C}(5^2)$), 29.11 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 8.0$, $\text{C}(4^1)$), 29.48 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 6.0$, $\text{C}(4^2)$), 32.05 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 64.4$, $\text{C}(2^1)$), 32.87 (д, $^1J_{\text{C-P}} = 64.4$, $\text{C}(2^2)$), 38.83 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 10.1$, $\text{C}(3^1)$), 40.03 (д, $^2J_{\text{C-P}} = 7.1$,

$C(3^2)$), 41.78 (д, $^3J_{C-P} = 13.1$, $C(1^1)$), 41.93 (д, $^3J_{C-P} = 12.1$, $C(1^2)$), 126.29 ($C(5^{1,2})$), 128.44 ($C(3^{1,2}$, $7^{1,2})$), 128.85, 129.89 ($C(4^{1,2}$, $6^{1,2})$), 139.78, 139.92 ($C(2^{1,2})$). Спектр ЯМР $^{31}P\{-^1H\}$, δ , м.д. (J , Гц): 45.47, 45.98. GC-MS, m/z : 194 $[M]^+$.

3-Фенил-1H-фосфоланоксид (2e), смесь двух изомеров (*син* : *анти* = 1:1) (в смеси с **2f**). Общий выход 70%, бесцветное масло, застывающее при стоянии, bp 134–145°C (1 мм.рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (J , Гц): 26.03 (д, $^1J_{C-P} = 64.4$, $C(5^1)$), 27.82 (д, $^1J_{C-P} = 61.4$, $C(5^2)$), 30.88 (д, $^2J_{C-P} = 6.0$, $C(4^1)$), 31.69 (д, $^2J_{C-P} = 4.0$, $C(4^2)$), 33.61 (д, $^1J_{C-P} = 65.4$, $C(2^1)$), 34.01 (д, $^1J_{C-P} = 64.4$, $C(2^2)$), 42.00 (д, $^2J_{C-P} = 12.0$, $C(3^1)$), 43.10 (д, $^2J_{C-P} = 8.0$, $C(3^2)$), 126.57 ($C(4^1)$), 126.64 ($C(4^2)$), 128.80 ($C(6^{1,2}$, $2^{1,2})$), 129.05 ($C(3^{1,2}$, $5^{1,2})$), 142.02 (д, $^3J_{C-P} = 16.1$, $C(1^1)$), 142.30 (д, $^3J_{C-P} = 13.1$, $C(1^2)$). Спектр ЯМР $^{31}P\{-^1H\}$, δ , м.д. (J , Гц): 45.07; 45.57. GC-MS, m/z : 180 $[M]^+$.

2-Фенил-1H-фосфоланоксид (2f), смесь двух изомеров (*син* : *анти* = 1:1) (в смеси с **2e**). Общий выход 23%, бесцветное масло, застывающее при стоянии, bp 134–145°C (1 мм.рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (J , Гц): 21.28 (д, $^2J_{C-P} = 5.0$, $C(4^1)$), 22.61 (д, $^2J_{C-P} = 6.0$, $C(4^2)$), 25.50 (д, $^1J_{C-P} = 63.4$, $C(5^1)$), 27.41 (д, $^1J_{C-P} = 63.4$, $C(5^2)$), 29.30 (д, $^2J_{C-P} = 17.0$, $C(3^1)$), 32.56 (д, $^2J_{C-P} = 10.0$, $C(3^2)$), 45.37 (д, $^1J_{C-P} = 62.4$, $C(2^1)$), 46.73 (д, $^1J_{C-P} = 62.4$, $C(2^2)$), 127.05, 127.11 ($C(9^{1,2})$), 128.72 (д, $^3J_{C-P} = 6.0$, $C(7^1$, $11^1)$), 128.94 (д, $^3J_{C-P} = 8.0$, $C(7^2$, $11^2)$), 129.06 ($C(8^{1,2}$, $10^{1,2})$),

135.13 (д, $^2J_{C-P} = 6.0$, $C(6^1)$), 136.39 (д, $^2J_{C-P} = 2.0$, $C(6^2)$). Спектр ЯМР $^{31}P\{-^1H\}$, δ , м.д. (J , Гц): 42.44, 59.90. GC-MS, m/z : 180 $[M]^+$.

Результаты и их обсуждение. Для установления возможности применения реагента PBr_3 в реакции замещения атома алюминия в алюмолананах на атом фосфора в качестве модельного соединения выбрали 3-бутил-1-этилалюминациклопентан **1a**. Установили, что реакция **1a**, полученного *in situ* циклоалюминированием гексена-1 с помощью Et_3Al в присутствии 5 мол. % Cr_2ZrCl_2 , с эквимольным количеством PBr_3 после гидролиза реакционной массы приводит к образованию двух продуктов – 3-бутил-1H-фосфоланоксида **2a** (46%) и ациклического этил(2-этилгексил)фосфиноксида **3a** (21%) в соотношении $\sim 2 : 1$ (рис. 1).

Селективное образование **2a** наблюдается при использовании трех эквивалентов PBr_3 с выходом 78% (рис. 2).

Выход продукта реакции **2a** зависит от времени проведения реакции. Так, через два часа после добавления PBr_3 выход **2a** составлял лишь 30 %, при этом основным продуктом реакции являлся 3-метилгептан – продукт гидролиза исходного **1a**. При увеличении времени реакции до 10 часов выход **2a** увеличился до 78%. Оптимальным растворителем для проведения реакции является хлористый метилен.

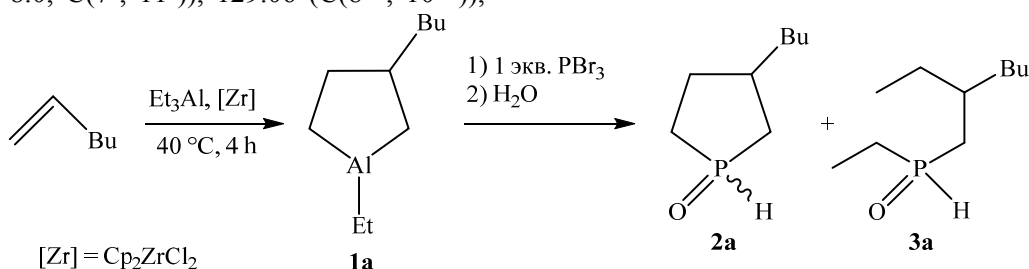
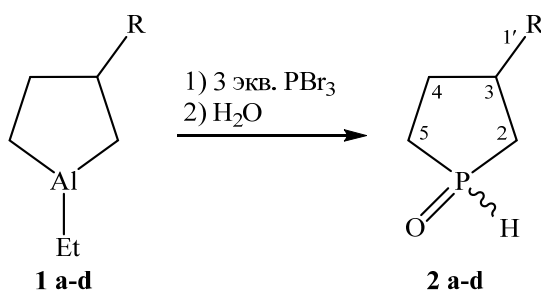


Рис. 1. Реакция 3-бутил-1-этилалюминациклопентана с 1 экв. PBr_3



$R = n$ -Bu (72 %) (**a**), n -Hex (78 %) (**b**), n -Oct (81 %) (**c**), Bn (64 %) (**d**).

Рис. 2. Синтез 3-алкил(бензил)фосфоланоксидов **2a-d**

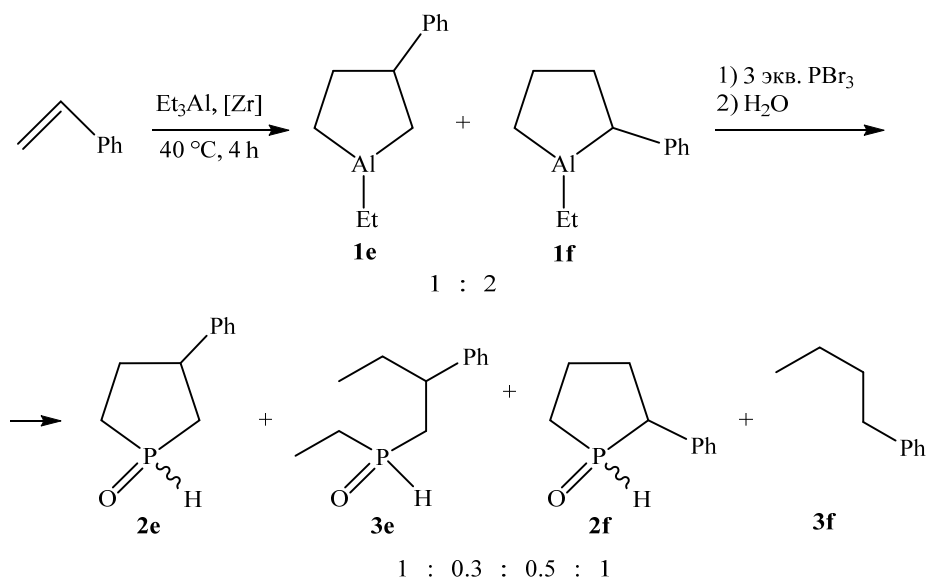


Рис. 3. Синтез 3-фенилфосфоланоксида **2e** и 2-фенилфосфоланоксида **2f**

В разработанных условиях (3 экв. PBr_3 , CH_2Cl_2 , 20–22°C, 8–10 ч) синтезированы 3-бутил-1*H*-фосфоланоксид **2b**, 3-октил-1*H*-фосфоланоксид **2c**, 3-бензил-1*H*-фосфоланоксид **2d** с выходами 64–78%. Выделенные продукты **2b–d** представляют собой смесь *син/анти* изомеров в соотношении 1:1 (рис. 2).

Строение синтезированных циклических ФОС подтверждено методами масс-спектрометрии и ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P спектроскопии, а также гомо- и гетероядерных 2D корреляционных экспериментов (COSY ^1H - ^1H , HSQC, HMBC).

Смесь 3-фенил-1-этилалюминациклопентана **1e** и 2-фенил-1-этилалюминациклопентана **1f**, образующаяся при взаимодействии стирола с Et_3Al в присутствии Cr_2ZrCl_2 в соотношении 1:2 соответственно, взаимодействуют с PBr_3 с образованием смеси продуктов. Состав продуктов свидетельствует о том, что 3-замещенный алюмолан **1e** успешно трансформируется под действием PBr_3 до целевого 3-фенил-1*H*-фосфоланоксида **2e** и ациклического этил(2-фенилбутил)фосфиноксида **3e** с выходами 70 и 26% соответственно. Установлено, что в данной реакции 2-фенил-1-этилалюминациклопентан **1f** менее реакционноспособен, выход 2-фенил-1*H*-фосфоланоксида **2f** не превышает 23 % (рис. 3).

Следует отметить, что предложенный реагент $\text{PBr}_3/\text{H}_2\text{O}$ оказался неэффективным в реакции с участием норборнан-аннелированного алюмолана, полученного *in situ* реакцией циклоалюминирования норборнена, поскольку единственным продуктом реакции после гидролиза реакционной массы оказался

3-этилнорборнан – продукт разложения исходного алюмолана.

Заключение.

Взаимодействием 3-алкил(арил)-1-этилалюмоланов, полученных реакцией циклоалюминирования α -олефинов (гексена-1, октена-1, децена-1, аллилбензола, стирола) в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 , и последующим гидролизом реакционной массы синтезированы 3-алкил(арил)замещенные 1*H*-фосфоланоксиды с применением PBr_3 в качестве фосфорного реагента. Установлено, что выход и состав продуктов реакции зависят как от соотношения PBr_3 /алюмолан, так и от положения заместителя в метallaцикле. При эквимольном соотношении целевые 1*H*-фосфоланоксиды получены с выходом 54%, при трехкратном избытке – 64–81%. Найдено, что в разработанных условиях (3 экв. PBr_3 , CH_2Cl_2 , 20–22°C, 8–10 ч) 2-фенил-1-этилалюмолан также вступает в реакцию с PBr_3 , однако выход целевого 2-фенил-1*H*-фосфоланоксида не превышает 23%. Таким образом, реагент PBr_3 может быть предложен для синтеза 3-замещенных 1*H*-фосфоланоксидов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0075).

Литература

1. Keglevich G., Forintos H., Keserü G.M., Hegedüs L., Töke L. Synthesis of the Spiro Derivatives of 1,2-Oxaphosphates by [2+2] Cycloaddition of Cyclic

1-(2,4,6-Triisopropylphenyl)phosphine Oxides with Dimethyl Acetylenedicarboxylate // *Tetrahedron*. 2000. Vol. 56. № 27. P. 4823–4828.

2. Yamashita M., Reddy V.K., Rao, L.N., Haritha B., Maeda M., Suzuki K., Totsuka H., Takahashi M., Oshikawa T. An efficient approach towards the stereospecific synthesis of epoxides from phospholene oxides // *Tetrahedron Lett.* 2003. Vol. 44. № 11. P. 2339–2341.

3. Kollár L., Keglevich G. P-Heterocycles as Ligands in Homogeneous Catalytic Reactions // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. № 7. P. 4257–4302.

4. Yamada M., Yamashita M., Suyama T., Yamashita J., Asai K., Niimi T., Ozaki N., Fujie M., Maddali K., Nakamura S., Ohnishi K. Preparation and characterization of novel 4-bromo-3,4-dimethyl-1-phenyl-2-phospholene 1-oxide and the analogous phosphorus heterocycles or phospho sugars // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2010. Vol. 20. № 19. P. 5943–5946.

5. D'yakonov V.A., Makhamatkhanova A.L., Kalimullina R.A., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. Targeted synthesis of 2,3-disubstituted 2-phospholenes

using catalytic cycloaluminum of acetylenes // *Tetrahedron Lett.* 2014. Vol. 55. P. 3913–3915.

6. D'yakonov V.A., Makhamatkhanova A.L., Dilmukhametova L.K., Agliullina R.A., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. Catalytic Cycloaluminum for the Synthesis of Norbornane-Annulated Phospholanes // *Organometallics*. 2015. Vol. 34. P. 221–228.

7. D'yakonov V.A., Makhamatkhanova A.L., Agliullina R.A., Dilmukhametova L.K., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. Aluminacyclopentanes in the synthesis of 3-substituted- and α,ω -bis-phospholanes // *Beilshtein J. Org. Chem.* 2016. Vol. 12. P. 406–412.

8. Dilmukhametova L.K., Tyumkina T.V., D'yakonov V.A., Dzhemilev U. M. Zirconium-catalyzed cycloaluminum of alkenes in the one-pot synthesis of 3-substituted 1H-phospholane oxides // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27. P. 23–25.

1. Makhamatkhanova A.L., Nurislamova R.R., D'yakonov V.A., Dzhemilev U.M. 3R-Substituted and Norbornane-Annulated 1H-Phospholanoxides: Synthesis and Structure // *Chem. Proc.* 2022. Vol. 8. P. 75.



SYNTHESIS OF 1H-PHOSPHOLANE OXIDES FROM SUBSTITUTED 1-ETHYLALUMOLANES USING PBr₃/H₂O

© E.Y. Bulykina, A.L. Makhamatkhanova, T.V. Tyumkina

Institute Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

A new reagent PBr₃ has been proposed for the synthesis of 3-alkyl(aryl)-1H-phospholanoxides, based on the reaction of replacing the aluminum atom in 3-alkyl(aryl)-1-ethylaluminolane with a phosphorus atom using phosphorus tribromide and subsequent hydrolysis. It was found that under the developed conditions, the yield of 3-alkyl(aryl)-1H-phospholanoxides is 64–81%, and the yield of 2-phenyl-1H-phospholanoxide does not exceed 25%.

Keywords: alumolanes, cycloaluminum, heterocyclic compounds, phospholane oxides, phosphorus tribromide.