**Тарасенко, Елена Александровна.**

## Реакции α-фосфорилстабилизированных карбонионов с арилгалогенидами и активированными алкенами в условиях металлокомплексного и межфазного катализа : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.08. - Москва, 1999. - 134 с.

## Оглавление диссертациикандидат химических наук Тарасенко, Елена Александровна

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Методы модификации фосфонатов на основе реакций

а-фосфорилстабилизированных карбанионов

1.1. Методы а-алкилирования фосфонатов

1.2. Методы а-ацилирования фосфонатов

1.3. Методы а-арилирования фосфонатов

1.4. Методы присоединения а-фосфорилстабилизированных карбанионов к кратным связям

1.4.1. Присоединение к производным а,р-непредельных карбоновых и фосфоновых кислот и к некоторым другим активированным алкенам

1.4.2. Присоединение к а,Р-ненасыщенным кетонам

1.4.3. Присодинение по связи С=И

1.5. Получение а-элементзамещенных алкилфосфонатов

1.6. а-Фосфорилирование фосфонатов

1.7. а-Галогенирование фосфонатов

1.7.1. а-Фторирование

1.7.2. а-Хлорирование и а-бромирование

1.7.3. а-Йодирование

Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Реакции кросс-сочетания медьорганических производных эфиров и тетраметилдиамида метилфосфоновой кислоты с арил- и

гетероарилйодидами в условиях катализа комплексами палладия

2.2. Нуклеофильное ароматическое замещение в пергалогенароматических соединениях карбанионами а-замещенных диалкилметилфосфонатов

2.3. Присоединение фосфорзамещенных СН-кислот по Михаэлю в межфазных условиях

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Синтез исходных соединений

3.1.1. Синтез исходных фосфонатов

3.1.1.1. Диэтилйодметилфосфонат

3.1.1.2. Диэтилметилфосфонат

Тарасенко ЕЛ. Реакции а-фосфорилстабилизированных карбанионов с арилгалогенидами и

активированными алкенами в условиях металлокомтексного и межфазного катализа

3.1.1.3. Диизопропилметилфосфонат

3.1.1.4. Тетраметилдиамид метилфосфоновой кислоты

3.1.1.5. Триэтиловый эфир фосфонуксусной кислоты

3.1.1.6. Тетраэтилметилендифосфонат

3.1.1.7. Диэтилцианометилфосфонат

3.1.2. Синтез палладиевых катализаторов

3.1.2.1. Дихлоробис(трифенилфосфин)палладий (II)

3.1.2.2. Тетракис(трифенифосфин)палладий (0)

3.1.2.3. Ацетат палладия (II)

3.1.2.4. Бис(дибензилиденацетон)палладий (0)

3.1.2.5. Дихлоробис(ацетонитрил)палладий (II)

3.1.2.6. Транс-комплекс (PPh3)2Pd(I)[CH2P(0)(0Et)2]

3.1.3. Триметилфенилстаннан

3.1.4. Синтез активированных алкенов

3.1.4.1. Диэтиловый эфир винилфосфоновой кислоты

3.1.4.2. Диэтил-а-карбэтоксивинилфосфонат

3.1.4.3. Этиловый эфир этилиденмалоновой кислоты

3.2. Взаимодействие PhM (М= ZnCl, SnMe3) с диэтилйодметилфосфонатом в присутствии палладиевых катализаторов

3.2.1. Взаимодействие PhZnCl с ICH2P(0)(0Et)2

3.2.2. Взаимодействие PhSnMe3 с ICH2P(0)(0Et)2

3.2.3. Взаимодействие PhSnMe3 с TpaHc-(PPh3)2Pd(I)[CH2P(0)(0Et)2]

3.3. Взаимодействие ClZnCH2P(0)Z2 (Z= OEt, NMe2) с арилгалогенидами в присутствии палладиевых катализаторов

3.3.1. Взаимодействие ClZnCH2P(0)(0Et)2 с йодбензолом и 4-нитройодбензолом

3.3.2. Взаимодействие ClZnCH2P(0)(NMe2)2 с арилйодидами

3.4. Реакции кросс-сочетания медьорганических производных эфиров и амидов метилфосфоновой кислоты с арил- и гетероарилйодидами в условиях катализа комплексами палладия (общая методика)

3.4.1. Тетраметилдиамид бензилфосфоновой кислоты (Ilia)

3.4.2. Тетраметилдиамид 4-нитрофенилметилфосфоновой кислоты (Шг) ••

3.4.3. Тетраметилдиамид 4-этоксикарбонилфенилметилфосфоновой

кислоты (Шд)

Тарасенко Е.А. Реакции а-фосфорилстабилизированных карбанионов с арилгалогенидами и

активированными алкенами в условиях металлокомплексного и межфазного катализа

3.4.4. Тетраметилдиамид 2-этоксикарбонилфенилметилфосфоновой

кислоты (Ше)

3.4.5. Тетраметилдиамид 4-цианофенилметилфосфоновой кислоты (Шж) •

3.4.6. Реакция CuCH2P(0)(NMe2)2 с 1,4-дийодбензолом

3.4.7. Тетраметилдиамид 4-метилфенилметилфосфоновой кислоты (Ши) ••

3.4.8. Тетраметилдиамид 4-метоксифенилметилфосфоновой

кислоты (Шк)

3.4.9. Тетраметилдиамид 2-тиенилметилфосфоновой кислоты (111л)

3.4.10. Тетраметилдиамид 3-пиридилметилфосфоновой кислоты (Шм)

3.4.11. Термическое разложение CuCH2P(0)(NMe2)2

3.5.Взаимодействие натриевого производного диэтилэтоксикарбонил-метилфосфоната с йодбензолом в присутствии Cul и 4 мол% Рс1(РРЬз)4

3.6. Реакции нуклеофильного ароматического замещения в пергалоген-ароматических соединениях карбанионами а-замещенных

диалкилметилфосфонатов

3.6.1. Реакции цианометилфосфоната и диэтилэтоксикарбонилметил-фосфоната с пентафторпиридином и октафтортолуолом в присутствии фторида цезия или карбоната калия (общая методика)

3.6.1.1. Диэтил(тетрафторпиридин-4-ил)цианометилфосфонат (Via)

3.6.1.2. Диэтил(тетрафторпиридин-4-ил)этоксикарбонилметил-

фосфонат (VI6)

3.6.1.3. Диэтил(4-перфтортолил)цианометилфосфонат (Vir)

3.6.1.4. Диэтил(4-перфтортолил)этоксикарбонилметилфосфонат (У1ц) -

3.6.2. Получение тетраэтил(тетрафторпиридин-4-ил)метил-

дифосфоната (VIb)

3.6.3. Взаимодействие диэтилцианометилфосфоната с 3,4,5,6-тетрахлор-2-цианопиридином в присутствии гидрида натрия

3.6.4. Этиловый эфир бис(тетрафторпиридин-4-ил)уксусной

кислоты (1X6)

3.6.5. Трис(тетрафторпиридин-4-ил)метан (X)

3.6.6. (Тетрафторпиридин-4-ил)ацетонитрил

3.7. Присоединение фосфорилзамещенных СН-кислот по Михаэлю в межфазных условиях

Тарасенко Е.А. Реакции а-фосфорилстабилизированных карбанионов с арилгалогенидами и

активированными алкенами в условиях металлокомплексного и межфазного катализа

3.7.1. Пентаэтиловый эфир 2-фосфон-З-карбоксиглутаровой

кислоты (XIII)

3.7.2. Тетраэтиловый эфир 2-фосфонглутаровой кислоты (XVa)

3.7.3. Пентаэтиловый эфир 4-карбокси-4-фосфонпимелиновой

кислоты (XVIa)

3.7.4. Пентаэтиловый эфир 1,4-дифосфонмасляной кислоты (XV6)

3.7.5. Гептаэтиловый эфир 3-карбокси-1,3,5-пентантрифосфоновой

кислоты (XVI6)

3.7.6. Триэтиловый эфир динитрила 4-карбокси-4-фосфонпимелиновой кислоты (XVIb)

3.7.7. Этиловый эфир 2-диэтилфосфон-4-метоксикарбонилвалериановой кислоты (ХУг)

3.7.8. Гексаэтиловый эфир 2,4-дифосфонглутаровой кислоты (ХУд)

3.7.9. Пентаэтиловый эфир 2-фосфон-3-метил-4-карбоксиглутаровой кислоты (XVe)

3.7.10. Гексаэтиловый эфир 4,4-дифосфонпимелиновой кислоты (ХХа)

3.7.11. Гексаэтиловый эфир 1,1-дифосфонпропан-2,3-дикарбоновой

кислоты (XVIII)

ВЫВОДЫ

ЛИТЕРАТУРА