**Павлов, Валерий Аркадьевич.**

## С-Фосфорилированные оксимы и их изоэлектронные аналоги : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.08. - Казань, 1999. - 399 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Павлов, Валерий Аркадьевич

стр.

ВВЕДЕНИЕ.1

ГЛАВА 1. Синтез фосфорилированных карбонильных соединений с активным метиленовым или метановым звеном.12

1.1. Литературная справка.12

1.2. Разработка новых методов синтеза и синтез новых фосфорилкарбонильных соединений. Таутомерные превращения этих соединений.20

1.2.1. Синтез амидофосфорилацеталей и амидофосфорилальдегидов.20

1.2.2. Разработка способа получения а-галоген фосфорилацетальдегидов.22

1.2.3. Синтез и таутомерия алкил (З-диалкоксифосфорил-З-оксо)пропионатов.29

ГЛАВА 2. С-Фосфорилированные оксимы. Литературный обзор.34

2.1. Методы получения фосфорилированных оксимов.35

2.1.1. Формирование оксимной группы в молекуле.

А. Реакция оксимирования.35

Б. Реакция нитрозирования фосфорилированных соединений с активными метиленовыми и метановыми фрагментами.38

2.1.2. Реакции производных трехкоординированного фосфора с нитро-соединениями.46

А. Взаимодействие бромнитроалканов с фосфинами.46

Б. Реакция нитроалкенов с соединениями трехкоординированного фосфора.47

2.1.3. Другие методы синтеза.52

2.2. Химические свойства фосфорилированных оксимов.59

2.2.1. Реакции восстановления.59

2.2.2. Окисление оксимной группы.61

2.2.3. Синтез эфиров оксимов.62

2.2.4. Перегруппировки и фрагментации оксимов.64

2.3. Динамическая и пространственная изомерия фосфорилированных оксимов.:.74

2.4. Некоторые аспекты практически полезных свойств фосфорилированных оксимов.81

ГЛАВА 3. С-Фосфорилированные азометины.84

3.1 Синтез С-фосфорилированных азометинов.84

-3973.1.1. Конденсация фосфорилированных карбонильных соединений с азотистыми основаниями.84

3.1.2. Взаимодействие карбонильных соединений, содержащих активное метиленовое звено с нитрозо- и диазокатионами.99

A. Синтез и изучение строения продуктов реакции нитрозирования фосфорилацетальдегидов.99

Б. Синтез и строение продуктов реакции азосочетания арилдиазониевых солей с фосфорилацетальдегидами.118

B. Фосфорилированные ß-дикарбонильные соединения в реакциях нитрозирования и азосочетания.135

3.1.3. Реакции нитрозирования и азосочетания по активному метановому фрагменту а-замещенных фосфорилацетальдегидов.136

А. Нитрозирование дизамещенных ацетальдегидов.136

Б. Дизамещенные ацетальдегиды, содержащие фосфорильную группу, в реакции Яппа-Клингемана.149

3.1.4. Модификация полифункциональных фосфорилоксимов и -гидразонов с сохранением оксимной и гидразонной групп.161

3.2. Химические превращения С-фосфорилированных оксимов и гидразонов. 179

3.2.1. Восстановление оксимной группы.179

3.2.2. Азометины как нуклеофильные реагенты. Реакции гетероциклизации.180

A. От фосфорилоксимов к азафосфоленам.180

Б. Синтез триазолов из семикарбазонов.186

B. Реакция тиосемикарбазонов фосфорилацетальдегидов с бромацеталем -метод получения фосфорилированных тиазолов и тиазолинов.187

3.2.3. Перегруппировка Вольфа диазокетофосфонилпропионатов.194

ГЛАВА 4. Химия оксимов (диалкоксифосфорил)карбонилгалогенидов.

Диалкоксифосфорилнитрилоксиды - новые перспективные синтоны в реакциях непрямого фосфорилирования.197

4.1. Нитрилоксиды - синтоны органического синтеза (литературная справка). 197

4.2. Фосфорилнитрилоксиды.205

4.2.1. Получение и димеризация диалкоксифосфорилнитрилоксидов.205

4.2.2. Теоретические аспекты реакции димеризации фосфорилнитрилоксидов.207

4.3. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения фосфорилнитрилоксидов.212 4.3.1. Циклоприсоединение к алкинам и алкенам.212

-3984.3.2. Квантово-химическая интерпретация реакционной способности фосфорфункционализированных нитрилоксидов.224

4.3.3. Циклоприсоединение к напряженным циклическим алкенам циклопропенам.233

A. Циклоприсоединение к 3,3-дизамещенным циклопропенам.234

Б. Циклоприсоединение к три- и тетразамещенным циклопропенам.238

B. Неэмпирическое квантово-химическое исследование изомеризации лабильных циклопропенов и реакций циклоприсоединения нитрилоксида к ним и продуктам их перегруппировок.250

4.3.4. Реакции [2+3]-циклоприсоединения к соединениям, содержащим кратные связи углерод-гетероатом.255

А. Реакции с азометинами и нитрилами.255

Б. Реакции по связи С=Р 1,2,3-диазафосфола.262

4.4. Синтезы на основе 3-(диалкоксифосфорил)замещенных изоксазолов и изоксазолинов.264

4.5. Реакции фосфорилнитрилоксида с нуклеофильными реагентами.270

4.5.1. Реакции с азот-, кислород- и серосодержащими нуклеофилами синтез фосфорилированных производных гидроксамовых кислот.270

4.5.2. Особенности взаимодействия оксимов фосфорилкарбонилгалогенидов с азотсеросодержащими бинуклеофильными реагентами.280

4.6. Е,2-Изомерия фосфорилированных азометинов.287

ГЛАВА 5. Практически полезные свойства синтезированных соединений.298

5.1. Исследование фармакологической активности.298

5.1.1. Нейротропная активность гидрохлорида диметилгидразона (диизопропоксифосфорил)уксусного альдегида.298

5.1.2. Антихолинэстеразная активность диизопропоксифосфорилгалогеноксимов и 3-(диизопропоксифосфорил)изоксазолинов.299

5.2. Пестицидная активность.301

5.2.1. Рострегулирующая активность фосфорилированных оксимов и изоксазолинов.301

5.2.2. Фунгистатическая, фунгицидная и бактериостатическая активность арилгидразонов (диалкоксифосфорил)глиоксалей и их производных.303

5.3. Антикоррозионная активность фосфорилоксимов и фосфорилизоксазолов.3 04

ГЛАВА 6. Экспериментальная часть.306

Общие сведения.'.306

К главе 1.307

К главе 3.311

К главе 4.327

ВЫВОДЫ.351