

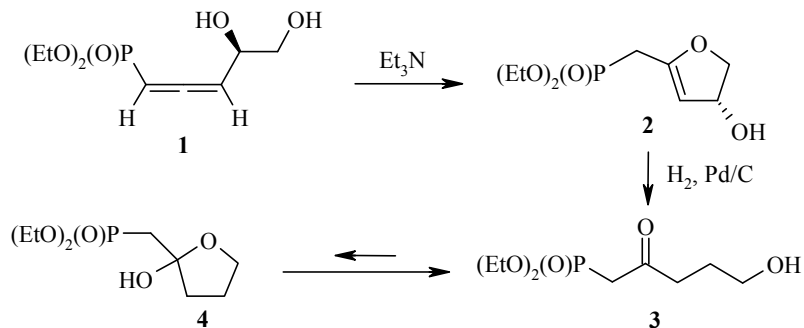
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НЕОБЫЧНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ  
ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА (4*R*)-[(4-ГИДРОКСИ-4,5-ДИГИДРОФУРАН-  
2-ИЛ)МЕТИЛ]ФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Ключевые слова:** дигидрофуран, фосфорорганические соединения, гидрирование, таутомерия.

Ранее было показано, что диэтиловый эфир (4*R*)-(4,5-дигидроксипента-1,2-диенил)фосфоновой кислоты (**1**) в условиях основного катализа претерпевает внутримолекулярную циклизацию с участием центрального атома углерода кумуленовой системы и терминальной гидроксильной группы, что приводит к образованию диэтилового эфира (4*R*)-[(4-гидрокси-4,5-дигидрофуран-2-ил)метил]фосфоната (**2**) [1]. Фосфонат **2** является высоко реакционноспособным соединением и представляет интерес в качестве строительного блока для конструирования биологически активных фосфонатов.

Продолжая исследования, связанные с синтезом и изучением химических свойств фосфорилированных гетероциклов, мы гидрировали соединение **2** с целью получения тетрагидрофуранового производного. Однако было установлено, что при гидрировании происходит раскрытие 2,3-дигидрофуранового цикла, и в качестве основного продукта реакции с помощью колоночной хроматографии был выделен диэтиловый эфир (5-гидрокси-2-оксопентил)фосфоновой кислоты (**3**).



Строение  $\gamma$ -оксикетона **3** установлено методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ . Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  присутствуют сигналы протонов трёх метиленовых групп в виде двух триплетов и одного квинтета, а также дублетный сигнал метиленовой группы связанной с атомом фосфора с  $J_{\text{P-H}} = 12.5$  Гц. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  присутствуют характерные сигналы карбонильного атома углерода при 202.2 м. д., а также атома углерода группы  $\text{CH}_2\text{P}$  в области 42.3 м. д. ( $J_{\text{P-C}} = 126.6$  Гц) и атомов углерода трёх метиленовых групп и фрагмента  $(\text{EtO})_2(\text{O})\text{P}$ . Протоны метиленовой группы, связанной с атомом фосфора, обладают повышенной кислотностью и при растворении в  $\text{CD}_3\text{OD}$  за 2 ч (при комнатной температуре) почти полностью обмениваются на D. Кроме того, было установлено, что соединение **3** оказалось склонным к кольчато-цепной таутомерии. Показано, что при регистрации спектров ЯМР в  $\text{CD}_3\text{OD}$  при-

сутствует исключительно  $\gamma$ -оксикетон **3**, а при замене растворителя на  $\text{CDCl}_3$  в спектрах появляются сигналы, характерные для циклической формы **4**. Так, в  $\text{CDCl}_3$  сигналы протонов группы  $\text{PCH}_2$  имеют химический сдвиг 2.32 м. д. с  $J_{\text{P-H}} = 12.0$  и  $^2J_{\text{HH}} = 10.0$  Гц. Но наиболее информативной для подтверждения циклической формы **4** является спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$ , в частности эксперимент DEPT, с помощью которого доказано присутствие в молекуле четвертичного атома углерода. Соотношение между цепной и циклической формами определено данными спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  и составляет 3:2.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker CXP-200 (200, 81 и 50 МГц соответственно). Химические сдвиги для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  измерены относительно ТМС как внутреннего стандарта. Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  записаны относительно 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$  (внешний стандарт).

**Диэтиловый эфир (5-гидрокси-2-оксопентил)фосфоновой кислоты (3).** В раствор 1.00 г (4.2 ммоль) фосфоната **2** в 20 мл MeOH добавляют катализатор гидрирования (0.10 г 10% Pd/C), реакционную колбу соединяют с газометром и выдерживают при перемешивании. После поглощения расчётного количества водорода (1 ч), катализатор отфильтровывают, растворитель удаляют в вакууме, а остаток хроматографируют на силикагеле ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH, 20:1). Получают 0.76 г (76%) фосфоната **3** в виде бесцветного масла. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.34 (6H, т,  $J = 7.0$ ,  $2\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.78 (2H, кв,  $J = 7.8$ ,  $\text{CH}_2$ ); 2.72 (2H, т,  $J = 7.8$ ,  $\text{C(O)CH}_2$ ); 3.28 (2H, д,  $J = 12.5$ ,  $\text{PCH}_2$ ); 3.53 (2H, т,  $J = 7.8$ ,  $\text{HOCH}_2$ ); 4.15 (4H, м,  $2\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 16.2 (д,  $J_{\text{C-P}} = 3.0$ ,  $2\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 26.2 (с,  $\text{CH}_2$ ); 40.2 (д,  $J_{\text{C-P}} = 1.0$ ,  $\text{C(O)CH}_2$ ); 42.3 (д,  $J_{\text{C-P}} = 126.6$ ,  $\text{PCH}_2$ ); 61.9 (с,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 62.5 (д,  $J_{\text{C-P}} = 5.0$ ,  $2\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 202.2 (д,  $J_{\text{C-P}} = 6.0$ ,  $\text{C=O}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м. д.: 23.0. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **3**,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 16.2 (д,  $J_{\text{C-P}} = 3.0$ ,  $2\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 26.2 (с,  $\text{CH}_2$ ); 40.2 (д,  $J_{\text{C-P}} = 1.0$ ,  $\text{C(O)CH}_2$ ); 42.4 (д,  $J_{\text{C-P}} = 126.7$ ,  $\text{PCH}_2$ ); 60.9 (с,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 62.6 (д,  $J_{\text{C-P}} = 5.0$ ,  $2\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 202.2 (д,  $J_{\text{C-P}} = 6.0$ ,  $\text{C=O}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **4**,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 16.0 (д,  $J_{\text{C-P}} = 3.4$ ,  $2\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 23.9 (д,  $J_{\text{C-P}} = 1.5$ ,  $\text{CH}_2$ ); 39.0 (д,  $J_{\text{C-P}} = 135.3$ ,  $\text{PCH}_2$ ); 38.4 (д,  $J_{\text{C-P}} = 7.0$ ,  $\text{CH}_2$ ); 67.5 (с,  $\text{CH}_2$ ); 102.9 (д,  $J_{\text{C-P}} = 7.0$ ,  $\text{C=O}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **3**,  $\delta$ , м. д.: 23.0. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **4**,  $\delta$ , м. д.: 29.3. Найдено, %: С 45.22; Н 8.08.  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_5\text{P}$ . Вычислено, %: С 45.39; Н 8.04.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00162).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. K. Brel, *Synthesis*, 1539 (2001).

**В. К. Брель\***

*Институт физиологически активных веществ РАН,  
Северный проезд, 1, Черноголовка 142432, Россия  
e-mail: brel@ipac.ac.ru*

*Поступило 6.10.2011*

#### **ХЛОРМЕТИЛТРИ(ТИОФЕН-2-ИЛ)СИЛАН: АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ**

**Ключевые слова:** хлорметилтри(тиофен-2-ил)силан, рентгеноструктурный анализ,  $\alpha$ -эффект.

Гетероатомы в  $\alpha$ -положении по отношению к атому кремния могут оказывать специфическое влияние на строение и в целом на свойства молекул