

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

УДК 547.241'288.3+547.241'298

МЕРКУЛОВ

Анатолій Сергійович

**С-ФОСФОРИЛЮВАННЯ
N,N-ДИМЕТИЛГІДРАЗОНІВ АЛЬДЕГІДІВ
ТА N,N-ДИМЕТИЛ-N'-АРИЛФОРМАМІДІНІВ
ГАЛОГЕНІДАМИ ТРИВАЛЕНТНОГО ФОСФОРУ**

02.00.08 – хімія елементоорганічних сполук

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 1997

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00751401 (1)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі хімії фосфороорганічних сполук Інституту органічної хімії Національної Академії Наук України.

Наукові керівники: доктор хімічних наук, професор
О.М. Пінчук

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Б.С. Драч (Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ)
кандидат хімічних наук
П.П. Онисько (Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ)

Провідна установа: Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка, м. Київ

Захист дисертації відбудеться «18» грудня 1997 р.
о _____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради
Д-01.72.01 при Інституті органічної хімії НАН України за
адресою: 253660, Київ-94, вул. Мурманська, 5.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці
Інституту органічної хімії НАН України.

Автореферат розісланий «17» листопада 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

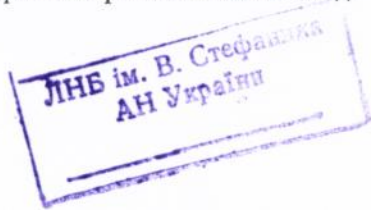
доктор хімічних наук, професор Фещенко Фещенко Н.Г.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Повідомлення М.І. Кабачника в 1945 р. про синтез перших представників гідразонів, що містять фосфорильне угруповання біля азометинового атома вуглецю, ознаменувало собою початок нового напрямку в хімії ФОС — хімії С-фосфорильованих азометинів. Протягом останніх двох десятиріч хімія цих сполук розвивалась швидкими темпами і до теперішнього часу синтезу і властивостям С-фосфорильованих азометинів присвячено понад 100 наукових публікацій. Підвищений інтерес до цих сполук обумовлений їх постійно зростаючим практичним і теоретичним значенням. Серед С-фосфорильованих азометинів знайдені речовини, що виявляють високу антихоліноестеразну активність; вони є також унікальними об'єктами для вивчення ряду загальнотеоретичних проблем органічної хімії — прототропних міграцій в азаалільних системах, кислотно-основної рівноваги, амінофосфонат-амідофосфатного перегруповання, а протягом останніх років їх використовують для синтезу фосфорильованих гетероароматичних сполук.

Існуючі підходи до синтезу С-фосфорильованих азометинів — взаємодія імідоілгалогенідів з фосфоровмісними нуклеофілами, реакції гідрофосфорильовання деяких сполук з кумульованими подвійними зв'язками і перетворення функціональнозаміщених ФОС — дозволяють отримати, головним чином, похідні п'ятивалентного атома фосфору. Сполуки з тривалентним атомом фосфору біля азометинового атома вуглецю представлені лише малочисленими фосфінами. Заповнити існуючу прогалину могла б розробка методу прямого С-фосфорильовання азометинів галогенідами тривалентного фосфору.

Можна було припустити, що електрофільне фосфорильовання азометинового атома вуглецю найбільш імовірно у випадку N,N-диметилгідразонів альдегідів та N,N-диметил-N'-арилформамідинів, в яких електронна густина зв'язку C=N істотно підвищена. Успішне проведення таких реакцій відкрило б шлях до синтезу раніше невідомих гідразоноіл- і амідинодигалогенофосфінів — ключових сполук для одержання різноманітних похід-



них з три- та чотирикоординованим атомом фосфору, біля азотметинового атома вуглецю.

Мета роботи. Розробка методів прямого фосфорилування N,N-диметилгідразонів альдегідів і N,N-диметил-N'-арилформамідинів галогенідами тривалентного фосфору. Синтез та вивчення хімічних властивостей гідразоніл- і амідинодигалогенофосфінів, а також похідних, одержаних на їх основі.

Наукова новизна. Розроблено новий підхід до створення C-P зв'язку біля азотметинового атома вуглецю — пряме фосфорилування галогенідами тривалентного фосфору N,N-диметилгідразонів альдегідів і N,N-диметил-N'-арилформамідинів в присутності основ. Синтезовано нові типи ациклічних та циклічних C-фосфорильованих похідних вказаних класів речовин. Вивчено їх хімічні властивості.

Реакція C-фосфорилування N,N-диметил-N'-арилформамідинів виявилась першим прикладом реакцій електрофільного заміщення біля формамідинового атома вуглецю.

Показана можливість використання гідразонної та формамідинової груп як електроннодонорних замісників в реакціях фосфорилування ненасичених сполук, що відкриває широкі можливості для синтезу функціональнозаміщених ФОС.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на XIV Міжнародній конференції з хімії фосфору (Єрусалим, 1995 р.), XVII Українській конференції з органічної хімії (Харків, 1995 р.), XI Міжнародній конференції з хімії ФОС (Казань, 1996 р.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 4 статті.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація викладена на _____ сторінках і складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 220 найменувань, та 3 додатків. В роботі також є 12 таблиць і 2 рисунки.

Перший розділ дисертації являє собою літературний огляд, присвячений реакціям електрофільного заміщення біля азотметинового атома вуглецю в гідразонах альдегідів.

Два наступні розділи починаються стислими літературними довідками з методів синтезу гідразонів (розділ 2) і амідинів (розділ 3), що містять атом фосфору біля азотметинового атома вуглецю.

В другому розділі відображені результати власних досліджень з фосфорилування N,N-диметилгідразонів альдегідів галогенідами тривалентного фосфору та вивчення хімічних властивостей нового типу органілдибромфосфінів і їх похідних.

Третій розділ дисертації присвячений електрофільному фосфорилуванню N,N-диметил-N'-арилформамідинів. Описано циклізацію бромамідо- та діамідофосфонітів до похідних 3H-1,3-бензазафосфолу. Вивчені хімічні властивості отриманих ациклічних та циклічних сполук, що містять атом фосфору біля амідинового атома вуглецю.

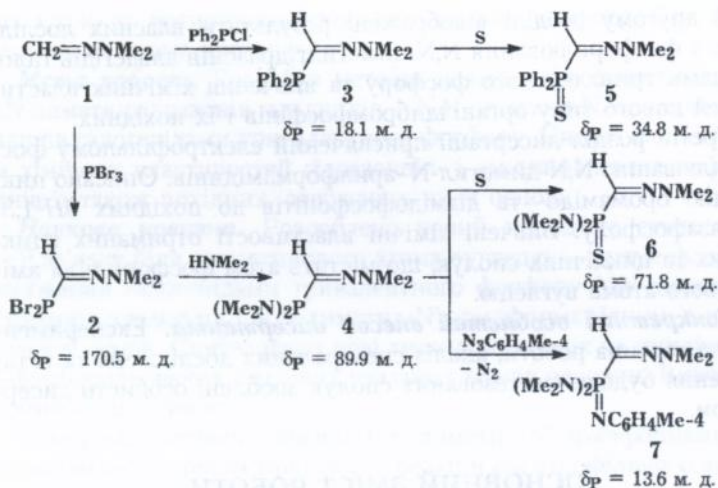
Конкретний особистий внесок дисертанта. Експериментальна частина роботи, аналіз спектральних досліджень та встановлення будови синтезованих сполук зроблені особисто дисертантом.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. Фосфорилування N,N-диметилгідразонів альдегідів

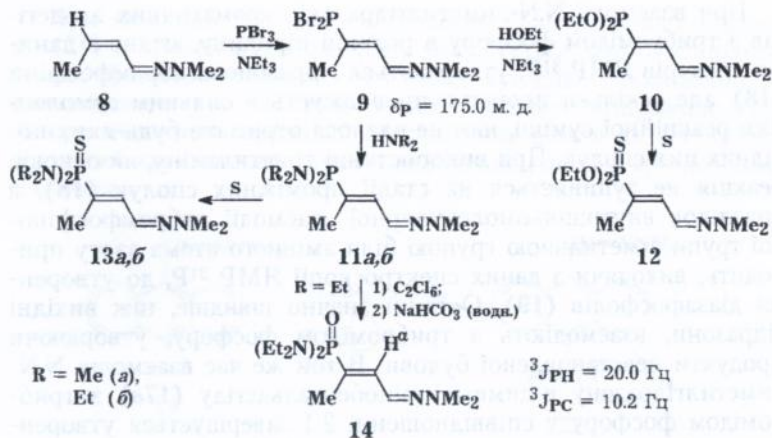
В літературі сформувався уявлення про N,N-діалкілгідразони альдегідів як азааналоги енамінів. Для них відомий цілий ряд типових реакцій електрофільного заміщення біля азометинового атома вуглецю. Наприклад, ацилювання ангідридами карбонових кислот, взаємодія з сульфонілізоціанатами, формілювання за Вільсмаєром-Хааком та ін. Отже, можна було очікувати, що N,N-діалкілгідразони альдегідів здатні вступати в реакцію фосфорилування галогенідами тривалентного фосфору.

Ми з'ясували, що N,N-диметилгідразон формальдегіду фосфорилується трибромідом фосфору, а також менш активним дифенілхлорфосфіном при кімнатній температурі в присутності піридину з утворенням С-фосфорильованих похідних (2) і (3). При спробі виділення гідразонолдибромфосфін (2) полімеризується, тому його охарактеризовано лише за допомогою спектрів ЯМР ^{31}P . Разом з тим третинний фосфін (3) — легкоплавка кристалічна речовина, стійка до дії повітря, яку вдалося виділити в індивідуальному стані.

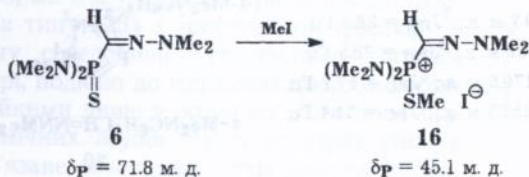
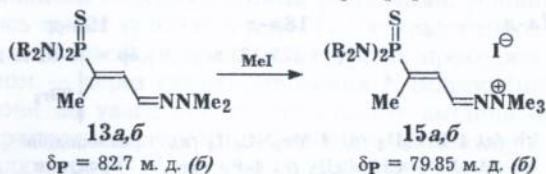


Крім спектрів ЯМР ^{31}P , продукт фосфорилування (2) охарактеризовано також у вигляді діамідофосфоніту (4), який перегонкою виділено в аналітично чистому стані. Ця сполука, як і дифенілзаміщений аналог (3), легко перетворюється при дії сірки або фенілазиду на похідні п'ятивалентного атома фосфору. Слід зазначити, що всі представлені на схемі С-фосфорильовані гідрозони формальдегіду (сполуки 2-7) можна розглядати як похідні досі невідомого типу сполук, що містять формільну групу біля атома фосфору.

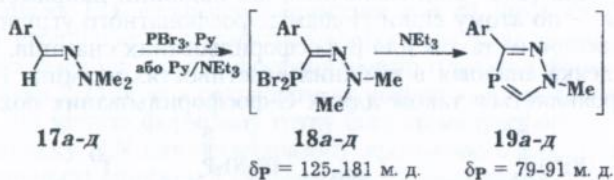
У випадку N,N-диметилгідрозону кротонового альдегіду, завдяки наявності спряженої системи, фосфорилування, подібно до інших реакцій електрофільного заміщення, проходить регіоселективно по кінцевому вуглецевому атому з утворенням сполуки (9), яка стійка лише у розчинах. Вона охарактеризована спектрами ЯМР ^{31}P і перетворена на більш стійкі естери та аміди відповідної фосфонистої кислоти (10) і (11), які вдалося виділити в індивідуальному стані. Ці сполуки традиційними методами були перетворені на похідні п'ятивалентного атома фосфору (12-14). Виходячи з величин констант спин-спінової взаємодії атома фосфору з α -протоном та атома фосфору з азометинівим атомом вуглецю можна зробити висновок, що одержані сполуки три- та п'ятивалентного фосфору існують у вигляді *транс*-ізомерів. Конкретні значення цих констант наведені для сполуки (14).



Виявлена відмінність у напрямках дії йодометану на споріднені тїодіамідофосфонати (6) і (13). У випадку сполук (13) метилювання зазнає диметиламіногрупа гідразонного фрагменту молекули. В той же час метилювання тїофосфонату (6) дає фосфонієву сіль (16). Слід зазначити, що подібний напрямок алкілювання – по атому сірки тїодіамідофосфонатного угруповання – є характерним також для β-фосфорильованих енамінів. Таким чином, деяка аналогія в хімічних властивостях енамінів і гідразонів проявляється також для їх С-фосфорильованих похідних.



При взаємодії *N,N*-диметилгідразонів ароматичних альдегідів з трибромідом фосфору в розчині піридину, згідно з даними спектрів ЯМР ^{31}P , утворюються гідразоїлдибромфосфіни (**18**), але оскільки процес супроводжується сильним осмоленням реакційної суміші, нам не вдалося отримати будь-яких похідних цих сполук. При використанні триетиламіну, як основи, реакція не зупиняється на стадії проміжних сполук (**18**), а внаслідок внутрішньомолекулярної взаємодії дібромфосфінової групи з метильною групою біля амінного атома азоту приводить, виходячи з даних спектроскопії ЯМР ^{31}P , до утворення діазфосфолів (**19**). Останні значно швидше, ніж вихідні гідразони, взаємодіють з трибромідом фосфору, утворюючи продукти невстановленої будови. В той же час взаємодія *N,N*-диметилгідразону *n*-диметиламінобензальдегіду (**17в**) з трибромідом фосфору у співвідношенні 2:1 завершується утворенням стійкого комплексу діазфосфолу (**19в**) з молекулою вихідного гідразону. Склад комплексу (**20**) підтверджено спектрами ЯМР ^{31}P , ^1H і ^{13}C .



17а-д

18а-д

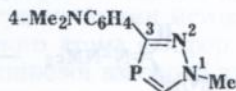
19а-д

 $\delta_{\text{P}} = 125-181$ м. д. $\delta_{\text{P}} = 79-91$ м. д.

Ar = Ph (а), 4-BrC₆H₄ (б), 4-Me₂NC₆H₄ (в),
3,5-(Me₂N-N=CH)₂C₆H₃ (г), 4-Py (д).

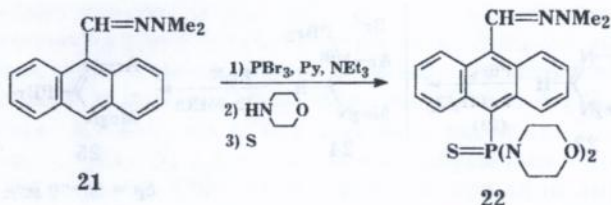
смолоподібні
продукти

$\delta_{\text{P}} = 79.7$ м. д.; $^2\text{J}_{\text{PH}} = 38.5$ Гц
 $\delta_{\text{H}} = 8.32$ м. д.; $^2\text{J}_{\text{PH}} = 38.5$ Гц
 $\delta_{\text{C}3} = 179.5$ м. д.; $^1\text{J}_{\text{PC}} = 57.7$ Гц
 $\delta_{\text{C}5} = 157.5$ м. д.; $^1\text{J}_{\text{PC}} = 51.4$ Гц

4-Me₂NC₆H₄CH=NNMe₂

20

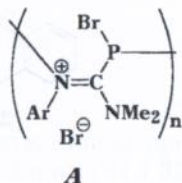
При взаємодії *N,N*-диметилгідрозону 9-антраценкарбальдегіду (**21**) з трибромідом фосфору реалізується інший напрямок реакції фосфорилування – по атому вуглецю в положенні 10 ароматичного циклу. Таким чином, *N,N*-диметилгідрозонна група при наявності спряженої системи поводить як електронодонорний замісник не тільки в ациклічних, але і в ароматичних сполуках.



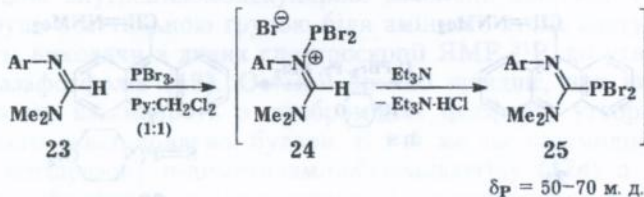
2. Фосфорилування *N,N*-диметил-*N'*-арилформамідинів

До початку наших досліджень в літературі були відсутні приклади реакцій електрофільного заміщення біля азотинитенового вуглецевого атома формамідинів. У той же час для *N*-заміщених імідазолів, які можна розглядати як сполуки, що містять амідиновий фрагмент у складі циклу, є характерними реакції електрофільного заміщення в положенні 2 гетероциклу. При цьому, поряд з іншими електрофільними реагентами, успішно використовувались також галогеніди три- та п'ятивалентного атома фосфору. Реакції фосфорилування імідазолів проходять за ілідним механізмом – через стадію утворення *N*-імідазоліній фосфінів. Приймаючи до уваги високу стабільність амідинієвих катіонів, можна припустити реалізацію подібного механізму і для реакції фосфорилування *N,N*-диметил-*N'*-арилформамідинів галогенідами тривалентного фосфору.

Дійсно, ми з'ясували, що при взаємодії формамідинів типу (**23**) з трибромідом фосфору в основному середовищі утворюються сполуки (**25**), котрі, подібно до гідрозонілдібромфосфінів, є стійкими лише у розчинах. Нетипове значення хімічних зсувів ^{31}P в спектрах сполук (**25**) пов'язане, ймовірно, з утворенням міжмо-

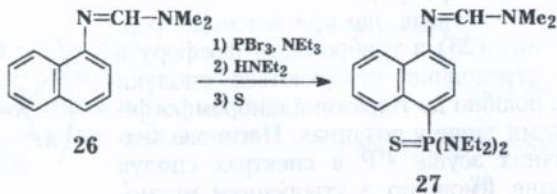


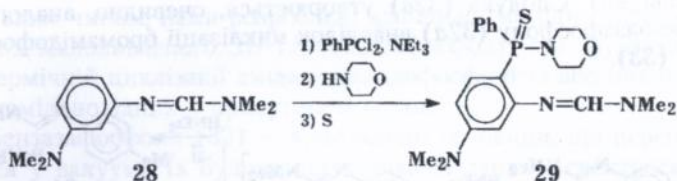
лекулярних асоціатів типу (A) внаслідок взаємодії дибромфосфінової групи з імінним атомом азоту, як це спостерігалось у випадку 1-алкілімідазоліддигалгенофосфінів. Припускається, що ця реакція проходить через N-адукти (24), котрі при дії триетиламіну перегруповуються в аміднодибромфосфіни (25). Прискорення реакції з підвищенням основності вихідних формаமிдинів є непрямым підтвердженням ілідного механізму реакції.



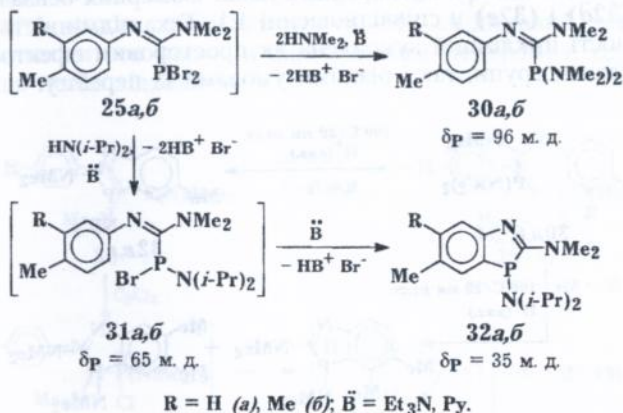
Ar = 4-MeOC(O)C₆H₄, 4-BrC₆H₄, C₆H₅, 4-MeC₆H₄,
4-MeOC₆H₄, 4-Me₂NC₆H₄, 3,4-Me₂C₆H₃.

Поряд з цим в залежності від особливостей електронної будови вихідного субстрату можливим є також інший напрямок реакції фосфорилування. Так, взаємодія триброміду фосфору з N,N-диметил-N'-1-нафтилформаமிдином (26) завершується утворенням продукту фосфорилування в положення 4 нафталінового циклу (27). Фосфорилування дифенілхлорфосфіном N,N-диметил-N'-(*m*-диметиламіно)фенілформаமிдину (28) також здійснюється в ароматичне ядро з утворенням сполуки (29). В першому випадку формаமிдинова група виступає в ролі електронодонорного замісника, в той час як напрямок реакції фосфорилування в другому випадку визначається електронодонорним ефектом обох функціональних груп.



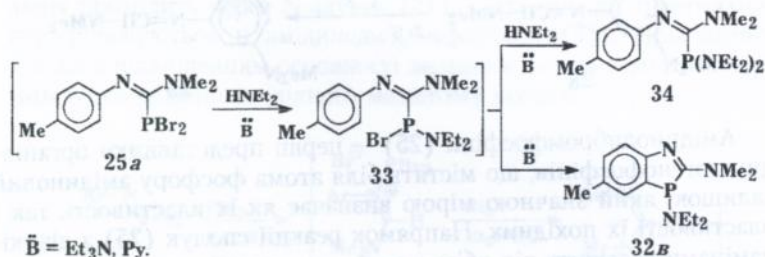


Амідинодибромфосфіни (**25**) – перші представники органіл-дигалогенофосфінів, що містять біля атома фосфору амідиновий залишок, який значною мірою визначає як їх властивості, так і властивості їх похідних. Напрямок реакції сполук (**25**) з діалкіламінами залежить від об'єму алкільних радикалів. Так, взаємодія сполук (**25a, б**) з диметиламіном відбувається з утворенням діамідофосфонітів (**30a, б**). В той же час при дії на амідинодибромфосфін (**25a**) діізопропіламіну в спектрах ЯМР ^{31}P з'являється сигнал бромамідофосфоніту (**31a**), який за 12 год при кімнатній температурі повністю перетворюється на бензазафосфол (**32a**). Аналогічна циклізація С-фосфорильованого амідину (**25b**) проходить регіоселективно з утворенням сполуки (**32b**).

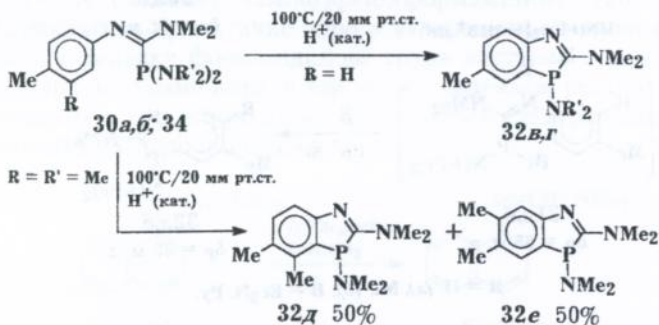


Взаємодія амідинодибромфосфіну (**25a**) з діетиламіном приводить до суміші ациклічного та циклічного похідних (**34** і **32в**

відповідно). Сполука (**32в**) утворюється, очевидно, аналогічно до бензазафосфолу (**32а**) внаслідок циклізації бромамідофосфоніту (**33**).



Знайдено, що бензазафосфолі (**32**) утворюються також при нагріванні в вакуумі амідів (**30**) та (**34**). В цьому випадку проходженню циклізації, очевидно, сприяє наявність каталітичної кількості солей бромоводневої кислоти в діамідофосфонітах (**30**, **34**), і вона також проходить через стадію бромангідридів типу (**33**). Зазначимо, що термічна циклізація аміду (**30б**), на відміну від циклізації бромамідофосфоніту (**31б**), приводить до втрати регіоселективності і утворення суміші ізомерних бензазафосфолів (**32д**) і (**32е**) у співвідношенні 1:1. Така відмінність в селективності циклізацій зумовлена як просторовим ефектом діозпропіламіногрупи, так і різними умовами їх перебігу.

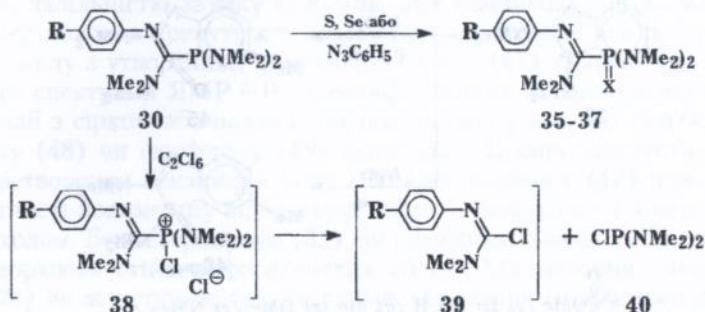


R = H (**30а**, **34**), Me (**30б**); R' = Me (**30а,б**, **32г**), Et (**32в**, **34**).

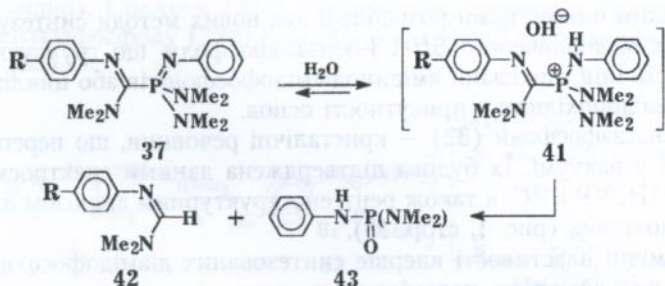
Таким чином, нами розроблені два нових методи синтезу похідних маловивченого 3*H*-1,3-бензазафосфолу, що ґрунтуються на термічній циклізації аміднодіамідофосфонітів або циклізації бромамідопохідних в присутності основ.

Бензазафосфоли (**32**) — кристалічні речовини, що переганяються у вакуумі. Їх будова підтверджена даними спектроскопії ЯМР ^1H , ^{31}P і ^{13}C , а також рентгеноструктурним аналізом одного з похідних (рис. 1, стор. 13).

Хімічні властивості вперше синтезованих діамідофосфонітів (**30**) визначаються наявністю не лише тривалентного атома фосфору, а й з'єданого з ним амідинового залишку. Як похідні фосфору(III) вони приєднують сірку, селен, імінуються фенілазидом з утворенням сполук (**35-37**). В той же час, на відміну від більшості діамідофосфонітів, фосфоніти (**30**) утворюють вкрай нестійкі фосфонієві солі. Наприклад, при взаємодії сполук (**30**) з гексахлоретаном нами виявлені лише продукти розкладу фосфонієвих солей (**38**). Висока гідролітична нестабільність імінофосфонатів (**37**) пов'язана, напевно, також з легким розкладом фосфонієвих солей (**41**), що утворюються при протонуванні атома азоту імінофосфонатної групи. Виходячи зі сказаного, можна дійти висновку, що амідиний залишок, який знаходиться поруч з фосфонієвим центром, є однією з груп, що легко відходять.

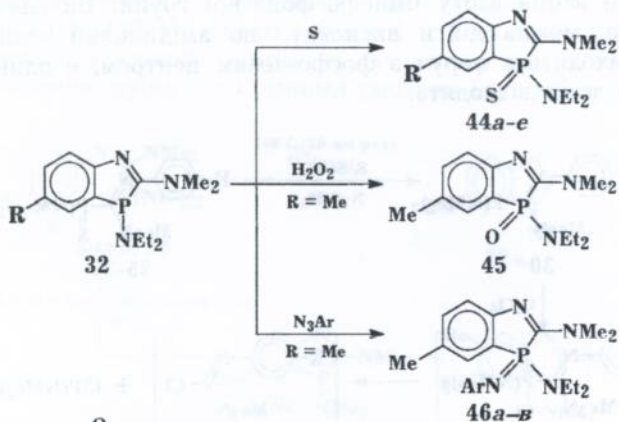


X = S, Se, NC₆H₅; R = H, Me.



R = H, Me.

Хімічні властивості бензазафосфолів (32) також, головним чином, визначаються наявністю в циклі тривалентного атома фосфору, для якого можливі традиційні реакції з підвищенням валентності: приєднання сірки, окиснення перекисом водню та імінування ариламидами.



R = $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ (a), Br (б), H (в), Me (r), OMe (л), NMe₂ (e).

Ar = 4-MeC₆H₄ (a), 4-NO₂C₆H₄ (б), 2-BrC₆H₄ (в).

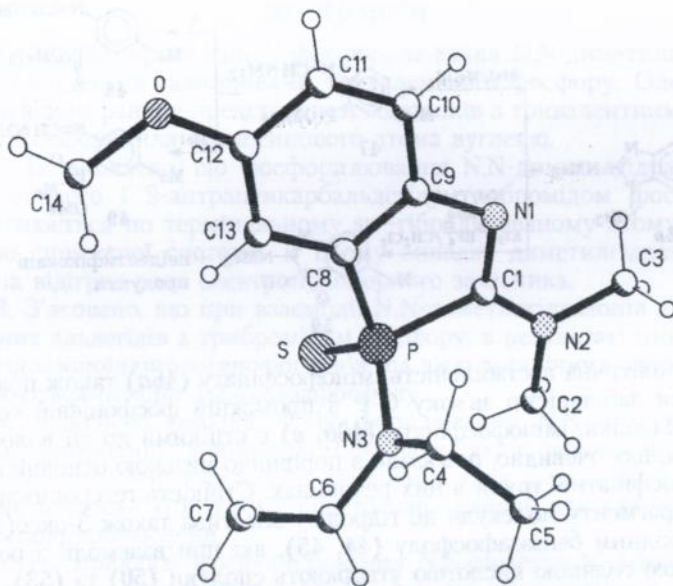
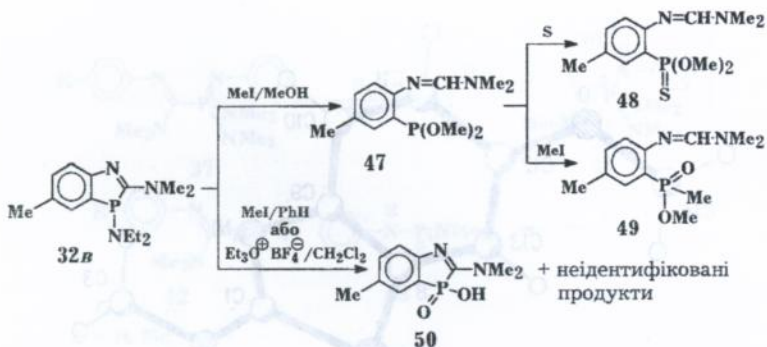
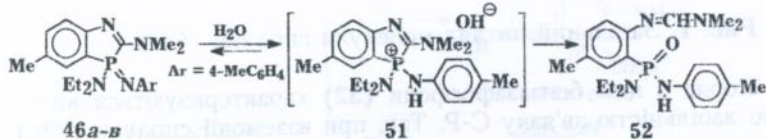


Рис. 1. Загальний вигляд молекули сполуки (44d).

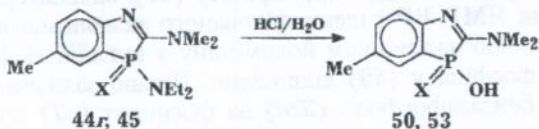
Поряд з цим бензазафосфоли (32) характеризуються високою лабільністю зв'язку С-Р. Так, при взаємодії сполуки (32в) з метанолом в присутності йодометану спостерігається розкриття циклу з утворенням диметилфосфоніту (47), охарактеризованого спектрами ЯМР ^{31}P і ідентифікованого за допомогою взаємодії з сіркою або надлишком йодометану у вигляді тіофосфонату (48) чи фосфінату (49) відповідно. Цікаво зазначити, що перетворення бензазафосфолу (32в) на фосфоніт (47) при відсутності йодометану відбувається значно повільніше і з меншим виходом. Бензазафосфоли (32), як і фосфорильовані амідини, не утворюють стійких фосфонієвих солей. Алкілювання сполуки (32в) як жорсткими, так і м'якими алкілюючими агентами приводить до утворення складної суміші продуктів реакції, з якої вдалося виділити лише кислоту (50) з низьким виходом.



Гідролітична нестабільність імінофосфіату (**46a**) також пояснюється лабільністю зв'язку С-Р в проміжній фосфонієвій солі (**51**). Навпаки, імінофосфіати (**46b, в**) є стійкими до дії вологи повітря, що, очевидно, пов'язано з порівняно низькою основністю імінофосфіатної групи в цих речовинах. Стійкість гетероциклічного фрагменту молекули до гідролізу властива також 3-оксо(тіо)похідним бензазафосфолу (**44, 45**), які при взаємодії з розбавленою соляною кислотою утворюють сполуки (**50**) та (**53**).



$\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ (*a*), $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (*b*), $2\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (*в*).



$\text{X} = \text{O}$ (**45, 50**), S (**44r, 53**).

Таким чином, хімічні властивості як С-фосфорильованих амідинів, так і бензазафосфолів у значній мірі визначаються лабільністю зв'язку фосфор-амідиновий атом вуглецю, яка обумовлена високою електрофільністю азометинового вуглецевого атома.

ВИСНОВКИ

1. Вперше проведено С-фосфорилування N,N-диметилгідразонів альдегідів галогенідами тривалентного фосфору. Одержано невідомі раніше представники гідразонів з тривалентним атомом фосфору біля азометинового атома вуглецю.

2. Встановлено, що фосфорилування N,N-диметилгідразонів кротонового і 9-антраценкарбальдегіду трибромідом фосфору здійснюється по термінальному sp^2 -гібридизованому атому вуглецю спряженої системи. В цьому випадку диметилгідразонна група відіграє роль електронодонорного замісника.

3. З'ясовано, що при взаємодії N,N-диметилгідразонів ароматичних альдегідів з трибромідом фосфору, в результаті циклізації гідразонілдигалогенофосфінів під дією органічних основ, утворюються похідні 1,2,4-діазафосфолу.

4. Здійснено реакцію С-фосфорилування N,N-диметил-N'-арилформамідинів трибромідом фосфору, яка є першим прикладом реакції електрофільного заміщення біля формамідинового атома вуглецю. При цьому синтезовано раніше невідомі амідинодигалогенофосфіни.

5. На прикладі фосфорилування N,N-диметил-N'-1-нафтилформамідину показано, що формамідинове угруповання є сильним електронодонорним замісником і може активувати ароматичну систему в реакціях електрофільного заміщення.

6. Розроблено нові методи синтезу похідних 3H-1,3-бензазафосфолу, що базуються на циклізації амідинобромамідофосфонітів при дії основ або на термічній циклізації амідинодіамідофосфонітів.

7. Для ациклічних і циклічних похідних С-фосфорильованих амідинів властива висока лабільність зв'язку фосфор-амідиний атом вуглецю.

**ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ
ВИКЛАДЕНО У ТАКИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:**

1. Толмачев А.А., Меркулов А.С., Ошовский Г.В., Роженко А.Б. С-Фосфорилирование N,N-диметил-N'-n-толилформамидина. // ЖОХ. — 1996. — Т. 66. — Вып. 11. — С. 1930.

2. Толмачев А.А., Меркулов А.С., Юрченко А.А., Пинчук А.М. С-Фосфорилирование N,N-диметилгидразонов кротонового альдегида и 9-антраценкарбальдегида. // ЖОХ. — 1997. — Т. 67. — Вып. 6. — С. 1033-1034.

3. Толмачев А.А., Меркулов А.С., Ошовский Г.В. Новый подход к синтезу 3H-1,3-бензазафосфолов. // ХГС. — 1997. — N 7. — С. 1000-1001.

4. Tolmachev A.A., Merkulov A.S., Dovgopoly S.I., Oshovskiy G.V., Pinchuk A.M. C-Phosphorylation of compounds with the electron-rich double carbon-nitrogen bond. // Phosph. Sulf. and Silicon. — 1996. — Vol. 111. — N 1-4. — P. 145.

АНОТАЦІЇ

Меркулов А.С. С-Фосфорилування N,N-диметилгідразонів альдегідів та N,N-диметил-N'-арилформамідинів галогенідами тривалентного фосфору. — Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.08 — хімія елементоорганічних сполук. — Інститут органічної хімії Національної Академії Наук України, Київ, 1997.

Захищається 4 наукові праці, присвячені С-фосфорилуванню N,N-диметилгідразонів альдегідів та N,N-диметил-N'-арилформамідинів галогенідами тривалентного фосфору, а також синтезу похідних 3H-1,3-бензазафосфолу.

Меркулов А.С. С-Фосфорилування N,N-диметилгідразонів альдегідів та N,N-диметил-N'-арилформамідинів галогенідами тривалентного фосфора. — Рукопис.

Дисертація на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 — химия элементоорганических соединений. Институт органической химии Национальной Академии Наук Украины, Киев, 1997.

Защищается 4 научных работы, посвященных С-фосфорилуванню N,N-диметилгідразонів альдегідів та N,N-диметил-N'-арилформамідинів галогенідами тривалентного фосфора, а также синтезу производных 3H-1,3-бензазафосфола.

Merculov A.S. C-Phosphorylation of N,N-dimethylhydrazones of aldehydes and N,N-dimethyl-N'-arylformamidines with phosphorus(III) halides. — Manuscript.

Thesis for a candidate's degree by speciality 02.00.08 — chemistry of organoelemental compounds. — Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 1997.

4 Scientific works devoted to C-phosphorylation of N,N-dimethylhydrazones of aldehydes and N,N-dimethyl-N'-arylformamidines with phosphorus(III) halides and synthesis of 3H-1,3-benzazaphosphole derivatives are defended.

Ключові слова: фосфорилування, галогеніди тривалентного фосфору, гідразони, формамідини, бензазафосфолі.

AB 38920
AB 38920

Підписано до друку 12.11.97р. Формат 60х90/16.
Ум. друк. арк.1.0, Обл.-вид. арк. 0,8.
Наклад 100. Зам. 294.

Відділ оперативної поліграфії
Центру Міжнародної освіти
227-12-75, 227-37-86