

Р. А. Хайруллин, М. Б. Газизов, Р. Ф. Каримова,
Т. Н. Качалова

РЕАКЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С ХЛОРИДАМИ P(III).

III. СИНТЕЗ ПЕРВИЧНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ В ПРИСУТСТВИИ АЛКИЛВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

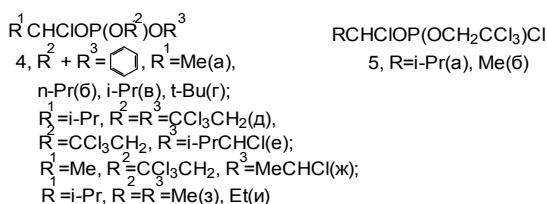
Ключевые слова: алифатические альдегиды, хлориды P(III), алкилвиниловые эфиры, пирокатехинхлорфосфит, электроакцепторный заместитель, спектры ЯМР, механизм катализа, интермедиат.

Реакции электрофильных хлоридов P(III) с алифатическими альдегидами катализируются алкилвиниловыми эфирами. Синтезированы два типа первичных интермедиатов с окружением P(III): O₂PCl и O₃P. Устойчивость интермедиатов возрастает с увеличением акцепторных свойств заместителей у P(III) и донорных свойств альдегидного фрагмента.

Keywords: aliphatic aldehydes, P(III) chlorides, alkyl vinyl ethers, catecholchlorophosphite, electronoacceptor substituent, NMR spectra, catalysis mechanism, intermediate.

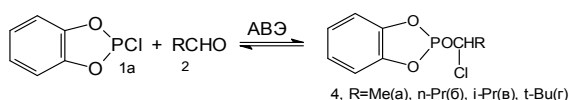
Reactions of the electrophilic P(III) chlorides with aliphatic aldehydes are catalyzed by alkyl vinyl ethers. Two types of the primary intermediates were synthesized with environment of P(III): O₂PCl and O₃P. The stability of the primary intermediates rises with increasing of the electroacceptor properties of the substituents at P(III) and electronodonor ability of aldehyde fragment.

Ранее мы сообщали об использовании альдегидов в трехкомпонентных системах для синтеза новых фосфорорганических соединений [3-5]. В этом плане нами были синтезированы первичные интермедиаты двух типов по ближайшему окружению P(III) (O₃P и O₂PCl).



Хлориды P(III) (1) очищались от примеси HCl обработкой алкилвиниловыми эфирами (ABЭ) (3) и перегонялись непосредственно в реакционную колбу. ABЭ выступают также в роли нуклеофильного катализатора.

ABЭ смешивался при температуре 10°C с пирокатехинхлорфосфитом (ПКХФ) (1а), и к этой смеси добавлялся изомасляный альдегид (2в), т.е. первоначально предварительная очистка ПКХФ от примеси HCl не проводилась. Но оказалось, что в спектре ЯМР ¹H даже перегнанного продукта (4в) обнаруживались мультиплетные сигналы в области 3.9 и 1.0 м.д., интенсивность которых изменялась от опыта к опыту. Эти сигналы были отнесены к продуктам полимеризации ABЭ.



С целью избавления от этих примесей, ПКХФ после первичной обработки ABЭ, отгонялся в реакционную колбу, куда добавлялись ABЭ и альдегид. Таким образом, было синтезировано соединение (4в) не содержащее после перегонки других примесей кроме 15% исходного ПКХФ. Усовершенствованный метод был использован для синтеза новых интермедиатов (4а-г) из ПКХФ. Соединение (4г) было

выделено в индивидуальном виде перегонкой в вакууме (табл.). Остальные исследовались в неочищенном виде после удаления легколетучих веществ в глубоком вакууме. Характеристики спектров ЯМР ¹H и ³¹P представлены в таблице.

На примере реакций ПКХФ нами выяснялся характер зависимости степени превращения исходных продуктов и устойчивости интермедиата (4) от строения альдегида. По данным ЯМР ³¹P при соотношении ПКХФ: ABЭ как 1:2:1 конверсия ПКХФ составляла 58% при R = Me, 65% при R = n-Pr и 75% при R = i-Pr. При увеличении количества вводимого в реакцию альдегида степень конверсии ПКХФ резко возрастала. Так, при соотношении исходных 1:7:2 конверсия ПКХФ достигала 100% при R = i-Pr и t-Bu, 90% при R = Me, n-Pr. Интермедиат (4г) перегонялся без разложения. По данным спектров ЯМР ³¹P содержание ПКХФ в дистилляте составляло 15% при R = i-Pr, 40% при R = n-Pr и 50% при R = Me. Эти данные свидетельствуют с том, что устойчивость интермедиатов (4) возрастает с увеличением донорных свойств альдегидного фрагмента.

Важным является также установление характера влияния заместителей у P(III) на устойчивость первичных интермедиатов. Вышеизложенный материал по синтезу интермедиатов (4а-г), а также сведения об устойчивости интермедиатов (6), (7), (8) и (9), описанные в работе [2], свидетельствуют о том, что при замене электроноакцепторных заместителей – атомов хлора у P(III) на более электроположительные 1-хлорэтоксильные, феноксильные и фенилен-1,2-диоксильную группы устойчивость этих соединений уменьшается.

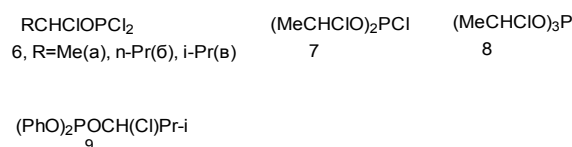
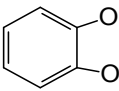
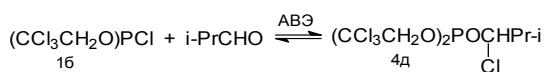


Таблица 1 - Данные спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P первичных интермедиатов $\text{R}^1\text{R}^2\text{POCHIR}^3$

№ Со- ед.	R^1	R^2	R^3	m_E	δ , м.д. ($^nJ_{\text{HH}}$, $^nJ_{\text{PH}}$ и $^nJ_{\text{PC}}$, Гц)					δ_P , м.д.
					Э-1	Э-2	Э-3	Э-4	Э-5	
4а			CH_3	^1H ^{13}C	6.8 м 110.0 с, 120.5 с, 142.0 д (6.3)	5.4 дк (6.3, 7.5) 80.8 д (7.5)	1.37 д (6.3) 24.0 с	-	-	133.1
4в			$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	^1H ^{13}C	6.7 м 109.3 с 120.5 с 142.3 д (6.5)	5.5 дд (4.5, 9.0) 88.5 д (6.5)	1.93 д гептет (4.5,6.5) 33.5 (с)	0.9 д (6.5) 13.5 с	-	133.0
4г			$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	^1H	6.8 (м)	5.3 д (9.0)	-	0.9 с	-	133.0
4д	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}$	$\text{HC}(\text{CH}_3)_2$	^1H	4.1 д (5.0)	4.95 дд (5.0, 9.0)	2.1 м	0.95 д (6.3)	-	133.0
4е	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}$	$\text{OCHCl}(\text{CH}_3)_2$	$\text{HC}(\text{CH}_3)_2$	^1H	4.2 д (5.0)	6.15 м	2.10 м	1.0 д (6.5)	-	139.0 142.0
4ж	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}$	OCHClCH_3	CH_3	^1H	4.1 д (5.0)	6.14 м	1.85 д (6.5)	-	-	138.0 141.0
5а	Cl	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O}$	$\text{HC}(\text{CH}_3)_2$	^1H	4.1 д (5.0)	6.14 дд (4.0, 10.0)	2.1 гептет (4.0,7.0)	0.9 д (7.0)	-	164.0 161.0

Известно, что трис(2,2,2-трихлорэтил)фосфит и фенилбис(2,2,2-трихлорэтил)фосфонит не вступают в реакцию Михаэлиса - Арбузова даже с такими сильными электрофилами как α -хлорэфиры [6]. Очевидно, трихлорэтоксильная группа обладает довольно сильной электроноакцепторной способностью, и нуклеофильность $\text{P}(\text{III})$ резко уменьшается. Мы предположили, что введение к атому $\text{P}(\text{III})$ 2,2,2-трихлорэтоксильных групп вместо 1-хлорэтоксильных приведет к повышению устойчивости первичного интермедиата.

Действительно, при взаимодействии бис(2,2,2-трихлорэтил)хлорфосфита (16) с альдегидом в присутствии АВЭ в качестве катализатора был получен интермедиат (4д), устойчивый при комнатной температуре в течение длительного времени.



Но все же при нагревании в вакууме он разлагается с отщеплением молекулы альдегида еще до достижения температуры кипения. Поэтому соединение (4д) было идентифицировано в неочищенном виде после удаления всех легколетучих примесей в глубоком вакууме. Его спектральные характери-

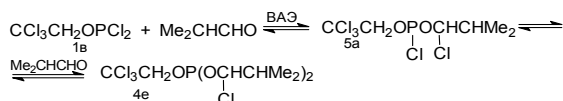
ки приведены в таблице. Он был синтезирован также третьим - непрямым методом, а именно, взаимодействием интермедиата (6в) с 2,2,2-трихлорэтанолом в присутствии третичного амина. Спектральные характеристики соединения (4д) полученного разными методами идентичны.

Попытки синтезировать первичные интермедиаты прямым методом из этилдихлорфосфита и этилдихлорфосфина окончились неудачей. Реакционная масса представляла собой очень вязкую жидкость, и в ее спектрах ЯМР отсутствовали сигналы, соответствующие атомам $\text{P}(\text{III})$ и протонам фрагмента $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{OP}(\text{III})$. Видимо, первичные интермедиаты, содержащие фрагменты $\text{EtO}[\text{MeCH}(\text{Cl})\text{O}]\text{P}(\text{III})$ и $\text{Et}[\text{MeCH}(\text{Cl})\text{O}]\text{P}(\text{III})$ еще менее устойчивы, чем соединения (7) и (8). Есть и другая сторона проблемы: хлориды $\text{P}(\text{III})$, способные проявлять как электрофильные, так и нуклеофильные свойства в реакции с одним и тем же реагентом, например, незамещенные диалкилхлорфосфиты, взаимодействуют с альдегидами образуя полимерные продукты [7]. В бис(2,2,2-трихлорэтил)- (16) и ди(1-хлорэтил)хлорфосфитах (7), видимо нуклеофильность атома $\text{P}(\text{III})$ понижена под влиянием двух электроноакцепторных 2,2,2-трихлорэтильных или 1-хлорэтильных групп, и они, проявляя лишь

электрофильные свойства в реакции с альдегидами, образуют интермедиаты (4д) и (4ж). В то же время в этил(1-хлорэтил)хлорфосфите (5в) и этил(1-хлорэтил)хлорфосфоните (5г), видимо, нуклеофильность Р(III) достаточно высока, чтобы реагировать с альдегидами аналогично незамещенным диалкилхлорфосфитам. Таким образом, введением в алкильные группы диалкилхлорфосфитов несколько атомов хлора, нам удалось направить реакцию в сторону образования первичных интермедиатов (4д,ж), а не полимерных продуктов.

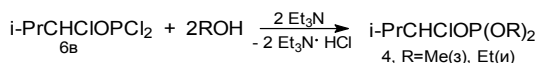


Аналогичные результаты были получены также при замене этоксильной группы в этилди-хлорфосфите на 2,2,2-трихлорэтоксильную. При взаимодействии 2,2,2-трихлорэтилдихлорфосфита (1в) с двухкратным избытком изомасляного альдегида в присутствии АВЭ сначала идет замещение одного, а затем и второго атомов хлора на 1-хлоралкоксильную группу. Так, после 24 часов выдержки реакционной смеси при комнатной температуре в ее спектре ЯМР ^{31}P наблюдается три резонансных сигнала с δ 164,161 (соотношение 2:1) и δ 179 м.д.



Первые два из них соответствуют окружению фосфора $\text{O}_2\text{C1P(III)}$ [8-9], т.е. атому фосфора в диалкилхлорфосфитах. Поэтому они были отнесены к атому фосфора в интермедиате (5а). Третий сигнал в спектре соответствует атому фосфора исходного ди-хлорфосфита (1в). По интегральной интенсивности резонансных сигналов соотношение соединений (1в) и (5а) составляет 1:1. Через 6 суток в спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси были обнаружены слабые сигналы при δ р 164, 161 и 22 м.д. и интенсивные сигналы при δ р 142 и 139 м.д. (соотношение 3:1). Первые два сигнала относятся к атому фосфора в соединении (5а), третий сигнал – к атому Р(IV), а значения δ р двух последних соответствует окружению фосфора $\text{O}_3\text{P(III)}$ [8-9], т.е. атому фосфора в триалкилфосфитах. Поэтому они были отнесены к атому фосфора в интермедиате (4е). Аналогичный интермедиат (4ж) был синтезирован из уксусного альдегида. Спектральные характеристики соединений (4г-ж) приведены в таблице.

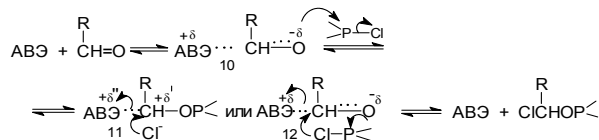
Наконец, интермедиаты (4з-и), содержащие две незамещенные алкоксильные группы у Р(III) были получены непрямым методом – взаимодействием соединения (6в) с соответствующими спиртами в присутствии третичного амина. Оказалось, что они устойчивы лишь в сильноразбавленных эфирных растворах при 0 ÷ -5 °С. В спектре ЯМР ^{31}P раствора обнаруживается единственный резонансный сигнал при δ р 140 м.д. соответствующий окружению фосфора $\text{O}_3\text{P(III)}$, т.е. атому фосфора в триалкилфосфитах [8-9].



При удалении растворителя или повышении температуры раствора до 20-25°С происходит экзотермическая реакция с образованием вязкой жидкости. В спектрах ЯМР последней отсутствовали сигналы соответствующие фрагменту $\text{Me}_2\text{CHCH}(\text{Cl})\text{OP(III)}$. Строение соединений (4з-и) подтверждалось окислением их в соответствующие фосфаты.

Вышеизложенный материал позволяет сделать также общий вывод о том, что устойчивость первичных интермедиатов возрастает с увеличением акцепторных свойств заместителей у Р(III) и донорных свойств альдегидного фрагмента.

Механизм катализа реакций хлоридов Р(III) с альдегидами, с помощью АВЭ специально нами не изучался. Однако можно предположить, что в результате мягкого взаимодействия с карбонильным углеродом, увеличиваются нуклеофильные свойства карбонильного атома кислорода, активируется карбонильная группа и, одновременно, закрывается ее электрофильный центр от присоединения второй молекулы альдегида. Активированная алкилвиниловым эфиром молекула альдегида (10) взаимодействует с хлоридом Р(III) с разделением заряда (11) или через синхронный циклический перенос электронов (12), образуется первичный интермедиат и регенерируется катализатор.



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H (300 МГц), ^{13}C (75.5 МГц) и ^{31}P (121.5 МГц) снимали на спектрометре 7.0 T IBM/Bruker AF 300, ^1H (100 МГц) – на Tesla BS-567A, ^{31}P (162 МГц) – на Bruker MSL-400. Химические сдвиги ядер водорода и углерода указаны относительно ТМС, фосфора – относительно 85%-ной H_3PO_4 .

2-метил-1-хлорпропилпрокатехинфосфит (4б). К 17.79 г (0.10 моль) ПКХФ, охлажденного до 10°С, добавляли по каплям 14.7 г (0.2 моль) винилэтилового эфира, затем к этой смеси прибавляли по каплям 50.47 г (0.7 моль) изомасляного альдегида. Выдерживали смесь при комнатной температуре в течение трёх суток. Удаляли легколетучие соединения в глубоком вакууме. Получали 24.5 г неочищенного продукта, в спектре ЯМР ^{31}P которого обнаруживали один сигнал при δ р 133 м.д. (таблица), т.е. конверсия ПКХФ составляет 100%, ρ_{D}^{20} 1.5220, d_4^{20} 1.2459. При перегонке в глубоком вакууме получается практически одна фракция, в спектре ЯМР ^{31}P которой обнаруживаются два сигнала при δ р 174 и 133 м.д. (соотношение 1:5.7), что свидетельствует о распаде 15% соединения (4в) до ПКХФ.

2,2-диметил-1-хлорпропилпрокатехинфосфит (4з). К 6.14 г (0.035 моль) ПКХФ, охлажденного до 10°С, добавляли по каплям 2.5 г (0.035 моль) ВЭЭ, затем к этой смеси по каплям прибавляли 6.06 г (0.07 моль) триметилауксусного альдегида. Через трое суток удаляли легколетучие соединения в вакууме. Перегонкой

в глубоком вакууме выделяли 6 г (77%) продукта (4г); т. кип. 74-75°C (0.02 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5168, d_4^{20} 1.2159. Найдено, %: С 50.52; Н 5.29; Cl 13.85; Р 11.61. $C_{11}H_{14}ClO_3P$. Вычислено, %: С 50.67; Н 5.37; Cl 13.60; Р 11.88.

Пирокатехин(1-хлорбутил)фосфит (4б). К 5 г (0.03 моль) ПКХФ, охлажденного до 10°C, добавляли по каплям 4.3 г (0.06 моль) ВЭЭ и к этой смеси по каплям прибавляли 15.14 г (0.21 моль) масляного альдегида. Через трое суток в спектре ЯМР ^{31}P обнаруживали два сигнала при δ_r 174 и 133 м.д. (соотношение 1:9), т.е. конверсия ПКХФ составляет 90% (таблица).

Пирокатехин(1-хлорэтил)фосфит (4а). Аналогично предыдущим опытам, смешивали 5 г (0.03 моль) ПКХФ, 4.3 г (0.06 моль) ВЭЭ и 9.25 г (0.21 моль) уксусного альдегида. В спектре ЯМР ^{31}P обнаруживали два сигнала при δ_r 174 и 133 м.д. (соотношение 1:9), т.е. конверсия ПКХФ составляет 90%. После перегонки реакционной смеси получена практически одна фракция, в спектре ЯМР ^{31}P которой обнаруживали те же два сигнала при δ_r 174 и 133 м.д, соотношения 1:1, что свидетельствует о распаде 40% соединения (4а).

2-метил-1-хлорпропилбис(2,2,2-трихлорэтил)фосфит (4д). а. К 19 г (0.052 моль) бис(2,2,2-трихлорэтил)хлорфосфита (1б), охлажденного до 10°C, добавляли 7.5 г (0.104 моль) ВЭЭ и к этой смеси добавляли по каплям 18.7 г (0.26 моль) изомасляного альдегида. Через 5 суток, после удаления легколетучих соединений в вакууме, получили 18.1 г неочищенного продукта в спектре ЯМР ^{31}P которого, кроме интенсивного сигнала при δ_r 138 м.д. обнаруживали слабый сигнал при δ_r 165 м.д. (таблица).

б. К смеси 13.89 г (0.093 моль) триэтиламина и 9.37 г (0.093 моль) трихлорэтанола в эфире добавляли по каплям 9.7 г (0.046 моль) 2-метил-1-хлорпропилдихлорфосфита (6в) при температуре -2÷-4°C. Перемешивали в течение 1 часа при этой температуре, отфильтровывали соль амина и удаляли легколетучие соединения в вакууме. В спектре ЯМР ^{31}P остатка обнаруживали интенсивный сигнал при δ_r 138 м.д. и слабые сигналы при δ_r 165 и 22 м.д. При длительном хранении этой массы изменение соотношения сигналов не происходит. Спектры ЯМР 1H соединения (4д), полученного разными способами идентичны.

2-метил-1-хлорпропил(2,2,2-трихлорэтил)хлорфосфит (5а) и бис(2-метил-1-хлорпропил)-2,2,2-трихлорэтилфосфит (4е). К 10,07 г (0,04 моль) 2,2,2-трихлорэтилдихлорфосфита (1в), охлажденного до 10°C, добавляли по каплям 6.0 г (0,08 моль) ВЭЭ и 28,84 г (0,4 моль) изомасляного альдегида. Спектры ЯМР ^{31}P реакционной смеси снимали через 24 и 144 часа, описание кото-

рых приводится в обсуждении результатов. Согласно данным этих спектров, через 24 часа основными компонентами смеси являются соединения (1в) и (5а) (соотношение 1:1), а через 144 часа – интермедиат (4е).

2,2,2-трихлорэтилди(1-хлорэтил)фосфит (4ж). К 29.8 г (0.119 моль), охлажденного до 10°C 2,2,2-трихлорэтилдихлорфосфита (1в) добавляли по каплям 17.2 г (0.24 моль) ВЭЭ, затем по каплям прибавляли 36.7 г (0.83 моль) уксусного альдегида. Через 5 суток удаляли легколетучие соединения в вакууме. В спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси обнаруживали сигналы при δ_r 141 и 138, 163 и 22 м.д, первые два из которых относятся к атому Р(III) в соединении (4ж). Суммарная интегральная интенсивность двух первых сигналов относится к интенсивностям второго и третьего сигналов как 8:1:2. Описание спектра ЯМР 1H и ^{31}P соединений (4ж) и (5б) приведено в таблице 1.

Литература

- [1] Хайруллин, Р.А. Реакции алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). I. Новый подход к исследованию взаимодействия алифатических альдегидов с электрофильными хлоридами Р(III). / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Р.Ф. Каримова, Р.Р. Каримов. // Вестник КГТУ. – в печати.
- [2] Хайруллин, Р.А. Реакции алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). II. Синтез первичных интермедиатов в присутствии органических азотистых оснований / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Р.Ф. Каримова, Т.Н. Качалова, Р.Р. Каримов. // Вестник КГТУ. – в печати.
- [3] Газизов, М.Б. Реакции триалкилфосфитов с ангидридами галогензамещенных уксусных кислот / М.Б. Газизов, Л.Г. Гайсин, Р.А. Хайруллин, Г.Г. Сафина, Р.Ф. Каримова // Вестник Казанского технологического университета. – 2001. - № 1. – С. 24-26.
- [4] Газизов, М.Б. Реакции триалкилфосфитов с моно- и диацилалями галогензамещенных уксусных кислот / М.Б. Газизов, Л.Г. Гайсин, Р.А. Хайруллин, Г.Г. Сафина, Р.Ф. Каримова // Вестник Казанского технологического университета. – 2001. - № 1. – С. 27-31.
- [5] Газизов, М.Б. Реакции триалкилфосфитов с моноацилалями дихлор- и трихлоруксусных кислот / М.Б. Газизов, Г.Г. Сафина, Р.А. Хайруллин, Р.М. Газизов // ЖОХ. – 2001. – Т. 71. - № 2. – С. 343-344.
- [6] Газизов, М.Б. Синтез полных эфиров кислот трехкоординатного фосфора из ацетата / М.Б. Газизов, А.И. Разумов, Р.А. Хайруллин // ЖОХ. – 1980. - Т. 50. - №1. - С. 231-232
- [7] Левин, Я.А. Строение и механизм образования олигофосфоранов из диалкилхлорфосфитов и альдегидов / Я.А. Левин, И.П. Гозман, Е.Е. Сидорова // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1970. - № 1. - С. 173-175.
- [8] Нифантьев, Е.Е. ЯМР ^{31}P спектроскопия / Е.Е. Нифантьев, Л.К. Васянина. - М.: МПТИ, 1986. - 148 с.
- [9] Mark, V. ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance / V. Mark, C. H. Dungan, M.M. Crutchfield, J.R. Wan-Wazer. // John Wiley Sons. Inc. USA. – 1967. - Vol. 5. - Chapter 4. - P. 227-457.

© Р. А. Хайруллин – канд. хим. наук, доц. каф. органической химии КНИТУ; М. Б. Газизов – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, mukattisg@mail.ru; Р. Ф. Каримова – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; Т. Н. Качалова – канд. хим. наук, доц. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ.