

Р. А. Хайруллин, М. Б. Газизов, Р. Ф. Каримова,
Н. Н. Газизова

РЕАКЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С ХЛОРИДАМИ Р(III).

IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРВИЧНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ АКТИВНОГО АТОМА ХЛОРА У Р(III), С АПРОТОННЫМИ РЕАГЕНТАМИ.

Ключевые слова: первичные интермедиаты, распадаются, апротонные реагенты, оксид этилена, триалкилфосфиты, альдегид, пирокатехинхлорфосфит, триэтилортоформат, ацеталь.

Первичные интермедиаты реакций алифатических альдегидов с пирокатехинхлорфосфитом термолабильны и распадаются в альдегид и хлорид Р(III). Последний реагирует с оксидом этилена, триалкилортоформатом, ацеталем и фосфитом, сдвигая равновесие в сторону распада интермедиата.

Key words: primary intermediates, decompose, aprotionic reagents, ethylene oxide, trialkyl phosphites, aldehyde, catecholchlorophosphite, trialkyl orthoformate, acetal.

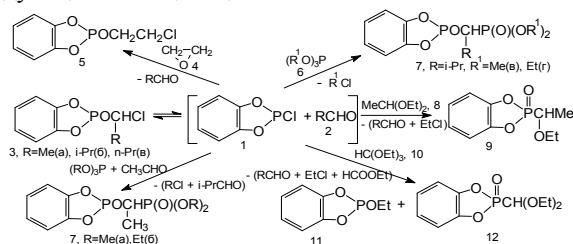
The primary intermediates of the reactions of aliphatic aldehydes with catecholchlorophosphite are thermolabile. They decompose into aldehyde and P(III) chloride. The latter reacts with ethylene oxide, trialkyl orthoformate, acetal and phosphite shifting equilibrium to the decomposition of the intermediate.

Ранее мы сообщали об использовании альдегидов в трехкомпонентных системах для синтеза новых фосфорорганических соединений [1-2].

Первичные интермедиаты (3), не содержащие атома хлора у Р(III), термолабильны и при нагревании распадаются на пирокатехинхлорфосфит (1) (ПКХТ) и альдегид (2) [3]. Можно предположить, что такие апротонные нуклеофилы как оксиды алкенов, ацетали, ортоэфиры карбоновых кислот, триалкилфосфиты будут взаимодействовать с образующимся хлоридом Р(III), сдвигая равновесие в сторону распада интермедиата (3).

Известно, что оксираны, т.е. оксиды алкенов (4), реагируют со всеми хлоридами Р(III) с раскрытием цикла [4-9]. При этом координационное число атома фосфора сохраняется. В зависимости от соотношения реагентов можно постепенно заместить на 2-хлорэтоксильную группу все атомы хлора у Р(III). Ацетали и ортоэфиры взаимодействуют с хлоридами Р(III) с разрывом связи С – О. Во всех случаях хлориды Р(III) проявляют электрофильные свойства и первичным процессом является обмен атомов хлора у Р(III) на алкоксильные группы [4, 10-14]. Так как промежуточные эфиры кислот Р(III), α-хлорэфиры или хлорформали легко реагируют между собой, процесс завершается обычно образованием производных Р(IV) [4, 10-14].

Результаты, полученные при взаимодействии первичных интермедиатов (3а-в) с выше указанными нуклеофилами, можно представить следующей обобщающей схемой:



При смешении соединения (3б) с оксидом этилена в соотношении 1:1 при +5°С наблюдается очень сла-

бый тепловой эффект (повышение температуры на 2°С). В спектре ЯМР ³¹Р реакционной массы обнаруживается появление нового сигнала при δр129 м.д. и медленный рост его интенсивности. Лишь по истечении 145 часов этот сигнал стал преобладающим. Продукт реакции, т.е. 2-хлорэтилпирокатехинфосфит (5) был выделен в индивидуальном виде вакуум-перегонкой и его строение было доказано спектрами ЯМР ³¹Р и ¹Н (таблица) и встречным синтезом. Модельная реакция между пирокатехинхлорфосфитом (ПКХФ) (1) и оксидом этилена (4) происходит с выделением тепла, и через 24 часа в спектре ЯМР ³¹Р реакционной смеси обнаруживается единственный синглетный сигнал при δр129 м.д., соответствующий атому фосфора в соединении (5). Константы и характеристики спектров ЯМР ¹Н продукта (5), полученного разными методами оказались идентичными.

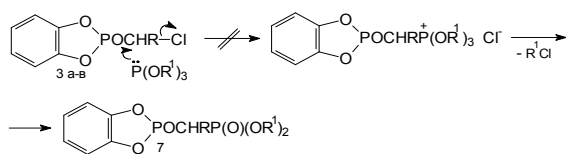
В шестидесятых годах прошлого столетия Бирум получил множество патентов, где описывались реакции активированных триалкилфосфитами (6) карбонильных соединений с хлоридами Р(III) [15-16]. Мы предположили, что если интермедиаты (3) смешать с триалкилфосфитом, то последний будет реагировать с продуктами их распада по схеме взаимодействия трехкомпонентной системы, описанной Бирумом. Действительно, при добавлении триалкилфосфита к интермедиату (3б) наблюдается небольшой экзотермический эффект. Через 24 часа в спектре ЯМР ³¹Р реакционной массы обнаруживаются лишь два дублета приблизительно одинаковой интенсивности при δр 23 и 140 м.д., соответствующие окружению атомов фосфора О₃Р(IV) С и О₃Р(Ш), т.е. атомам фосфора в продукте (7).

В таблице приводятся характеристики спектров ЯМР ¹Н соединений (7).

Следует заметить, что соединения (7) могут образоваться и непосредственно из интермедиатов (3а-в) в результате бимолекулярного нуклеофильного замещения

Таблица 1 - Данные ЯМР ^1H , ^{13}C фосфорильных соединений $\text{R}^1\text{R}^2\text{P}(\text{O})\text{R}^3$

№	R^1	R^2	R^3	^mE	δ , м.д. (J_{HH} , J_{PH} и J_{PC} , Гц)						
					Э-1;2	Э-3	Э-4;5	Э-6	Э-7	Э-8	Э-9;10
5			$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	^1H	7.05 м				3.8 квинтет (6.5, 6.5)	3.5 дт (6.5)	
7a	^1MeO		OMe	^1H	3.51 д (10.0)	3.70 м	6.70 м	1.4 дд (7.0, 16.0)	—	—	—
7b	^1MeO		OMe	^1H	3.50 д 3.55 д (10.0)	3.75 м	6.70 м	1.75 м	—	0.70 д, 0.63 д (6.3)	—
9			$\begin{matrix} 3 & 6 \\ \text{CHMe} \\ & 4 & 5 \\ \text{OCH}_2\text{Me} \end{matrix}$	^1H	6.78 м	4.0 дк (3.5, 7.0)	3.47 к (7.0); 0.88 т (7.0)	1.43 дд (7.0, 18.5)	—	—	—
12			$\begin{matrix} 3 & 4 & 5 \\ \text{CH}(\text{OCH}_2\text{Me})_2 \end{matrix}$	^1H	6.7 м	4.7 д (5.0)	3.70 к (7.0); 1.2 т (7.0)	—	—	—	—



Целью опровержения такой версии, нами была проведена реакция интермедиата (3б) с триэтилфосфитом (6а) в присутствии 4-х кратного избытка уксусного альдегида (2а) и с хорошим выходом было получено соединение (7б). Последнее не содержит альдегидного фрагмента интермедиата (3б), что свидетельствует о первоначальном его распаде до ПКХФ (1) и изомаляльного альдегида (2б) и последующем взаимодействии активированного триэтилфосфитом уксусного альдегида (2а) с хлоридом $\text{P}(\text{III})$ (1).

Взаимодействие интермедиатов (3а-в) с ацетальми изучалось на примере диэтилового ацеталь уксусного альдегида (8). При смешении любого из соединений (3а-б) с небольшим избытком ацетала наблюдался незначительный тепловой эффект. Через 2 дня перегонкой реакционной массы в вакууме с хорошим выходом был получен продукт (9). Его константы близки к описанным в литературе [17]. В спектре ЯМР ^1H легколетучих продуктов, собранных в ловушке с азотом, в основном обнаруживаются сигналы, которые относятся к протонам соответствующего альдегида.

Взаимодействие интермедиатов (3а-б) с триэтилортоформиадом (10) также протекало с незначительным тепловым эффектом. Через четверо суток в спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси наблюдались интенсивный сигнал при $\delta_{\text{P}} 128$ м.д., соответствующий атому фосфора в пирокатехинэтилфосфите (11), слабые сигналы при $\delta_{\text{P}} 135$ м.д. (исходный интермедиат), 46 м.д. (диэтилоксиметилфосфонат (12)). Соединения (11) и (12) были выделены в индивидуальном виде перегонкой реакционной массы в вакууме и их константы близки к описанным в литературе [18].

Следует отметить, что взаимодействие индивидуального ПКХФ с оксидом этилена, ацеталем, триалкилортоформиадом, альдегидами, активированными триалкилфосфитами, протекают со значительным тепловым эффектом. А вышеописанные реакции интермедиатов (3а-в) с этими нуклеофилами протекали со слабым экзотермическим эффектом. Поэтому мы полагаем, что лимитирующей стадией этих реакций является распад соединений (3а-в) в ПКХФ и альдегид.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H (300 МГц), ^{13}C (75.5 МГц) и ^{31}P (121.5 МГц) снимали на спектрометре 7.0 TIBM/Bruker AF 300, ^1H (100 МГц) – на Tesla BS-567A, ^{31}P (162 МГц) – на Bruker MSL-400. Хими-

ческие сдвиги ядер водорода и углерода указаны относительно ТМС, фосфора – относительно 85%-ной H_3PO_4 .

Взаимодействие 2-метил-1-хлорпропилпирокатехинфосфита (3б) с оксидом этилена

К 19.73 г (0.08 моль) соединения (3б) при температуре +5°C добавляли 5.28 г (0.088 моль) оксида этилена. Выдерживали 6 суток при температуре +5°C, удаляли в вакууме легколетучие соединения. Перегонкой в глубоком вакууме получали 13.3 г (76%) 2-хлорэтилпирокатехинфосфита (5), т. кип. 66-68°C (0.03 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5310, d_4^{20} 1.3051.

Взаимодействие пирокатехинхлорфосфита с оксидом этилена

Оксид этилена медленно пропускали через 5 г (0.03 моль) ПКХФ, поддерживая температуру 10°C. Через сутки перегонкой в вакууме получали 5.2 г (80%) соединения (5), т. кип. 67-69°C (0.03 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5330, d_4^{20} 1.3110.

Взаимодействие 2-метил-1-хлорпропилпирокатехинфосфита (3б) с триэтилфосфитом

К 18.4 г (0.11 моль) триэтилфосфита в 30 мл бензола прибавляли по каплям 23.63 г (0.096 моль) соединения (3б). Через 24 часа перегонкой в вакууме выделяли 19.6 г (59%) (2-метил-1-диэтилфосфорилпропил)пирокатехинфосфита (7г), т. кип. 133-134°C (0.02 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4960, d_4^{20} 1.1933 (таблица). Найдено, %: С 48.01; Н 6.15; Р 17.35. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$. Вычислено, %: С 48.27; Н 6.32; Р 17.79.

Взаимодействие соединения (3б) с триметилфосфитом

По аналогии с вышеописанным из 10.92 г (0.44 моль) интермедиата (3б) и 5.45 г (0.44 моль) триметилфосфита получали 7.8 г (55%) (2-метил-1-диметилфосфорилпропил)пирокатехинфосфита (7в), т. кип. 135-137°C (0.1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5041, d_4^{20} 1.2135 (таблица). Найдено, %: Р 19.85. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{P}_2$. Вычислено, %: Р 19.35.

Взаимодействие 2-метил-1-хлорпропилпирокатехинфосфита (3б) с триметилфосфитом в присутствии этанала.

К смеси 7.78 г (0.176 моль) этанала и 6.6 г (0.053 моль) триметилфосфита при 10°C медленно добавляли по каплям 10.95 г (0.044 моль) соединения (3б). Через 24 часа перегонкой в вакууме выделяли 7.8 г (61%) 1-диметилфосфорилэтилпирокатехинфосфита (7а), т. кип. 117-118°C (0.1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5105, d_4^{20} 1.3102 (табл. 1).

Взаимодействие интермедиата (3б) с триэтилфосфитом в присутствии 4-х кратного избытка этанала

По аналогии с предыдущим из 10.77 г (0.05 моль) соединения (3б), 8.3 г (0.05 моль) триэтил-

фосфита и 8.8 г (0.2 моль) этанала получали 11.14 г (71%) 1-диэтилфосфорилэтилпирокатехинфосфита (7б), т. кип. 124-125°C (0.02 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5005, d_4^{20} 1.2425 (таблица). Найдено, %: Р 19.46. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{P}_2$. Вычислено, %: Р 19.35.

Взаимодействие 2-метил-1-хлорпропилпирокатехинфосфита (3б) с 1,1-диэтоксиэтаном

К 14.18 г (0.12 моль) ацетала добавляли 19.73 г (0.08 моль) соединения (3б) при комнатной температуре. Наблюдался незначительный экзотермический эффект. Через 2 суток перегонкой в глубоком вакууме получали 15.49 г (71%) пирокатехин-1-этоксисэтилфосфоната (9), т. кип. 111°C (0.02 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.5060, d_4^{20} 1.2141 (таблица). Найдено, %: С 52.41; Н 5.58; Р 13.47. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: С 52.63; Н 5.70; Р 13.60.

Взаимодействие (2-метил-1-хлорпропил)пирокатехинфосфит (3б) с триэтилортоформиатом

К 13.1 г (0.088 моль) триэтилортоформиата добавляли по каплям 21.8 г (0.088 моль) интермедиата (3б) при комнатной температуре. После 96 часового стояния перегонкой в вакууме получали 6.7 г пирокатехинэтилфосфита (11), т. кип. 92°C (10 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.1925 [97°C (14 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.1954 [18]] [ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.1 т, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7 Гц, 3Н, Me; 3.6 квинтет, $\text{J}_{\text{HH}} = \text{J}_{\text{PH}} = 7$ Гц 2Н, CH_2 ; 6.7 м, 4Н, C_6H_4 ; ^{31}P : 128] и 5.85 г (28.8%) пирокатехиндиэтоксиметилфосфоната (12), т. кип. 123-125°C (0.01 мм рт. ст.) (таблица). Найдено, %: С 51.034; Н 5.76; Р 11.97. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}$. Вычислено, %: С 51.16; Н 5.81; Р 12.01.

Литература

- [1] М.Б. Газизов, Л.Г. Гайсин, Р.А. Хайруллин, Г.Г. Сафина, Р.Ф. Каримова, *Вестник КГТУ*, 1, 24-26 (2001).
- [2] М.Б. Газизов, Л.Г. Гайсин, Р.А. Хайруллин, Г.Г. Сафина, Р.Ф. Каримова, *Вестник КГТУ*, 1, 27-31 (2001).
- [3] М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, Р.Ф. Каримова, *Вестник КГТУ*, 16, 1, С (2013)
- [4] М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин. *Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. орг. химия*, 15, 1-94 (1990)
- [5] М.И. Кабачник, *Успехи химии*, 16, 4, 403-421 (1947).
- [6] Е.Л. Гефтер, М.И. Кабачник, *Докл. АН СССР*, 114, 541 (1957)
- [7] Е.Л. Гефтер, И.А. Рогачева, *ЖОХ*, 32, 12, 3962-3965 (1962)
- [8] А.Н. Пудовик, Е.М. Файзуллин, *ДАН СССР*, 165, 3, 586-589 (1965)
- [9] А.Н. Пудовик, Е.М. Файзуллин, *ЖОХ*, 36, 5, 798-801 (1966)
- [10] В.В. Москва, А.И. Майкова, А.И. Разумов, *ЖОХ*, 38, 1, 198 (1968)
- [11] В.В. Москва, А.И. Майкова, А.И. Разумов, *ЖОХ*, 39, 595-599 (1969)
- [12] Б.Е. Иванов, В.В. Желтухин, *Усп. Хим.*, 39, 5, 773-779 (1970)
- [13] М.Б. Газизов, Д.Б. Султанова, А.И. Разумов, *ЖОХ*, 45, 6, 1704-1708 (1975)
- [14] А.И. Разумов, А.И. Майкова, В.В. Москва, *Изв. Вузов. Химия и хим. технол.*, 20, 5, 761-762 (1977)

[15] Patent USA 3014994 (1961); *Chem. Abstr.*, 56.6, 11622f (1962)

[16] М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, В.В. Москва, *Успехи химии*, **59**, 3, 431-456 (1990)

[17] М.Б. Газизов, Т.И. Собчук, А.И. Разумов, *ЖОХ*, **39**, 2595 (1969)

[18] P.C. Grofts, O.P. Markes, H.N. Pydon, *J. Chem. Soc.*, 12, 420-424 (1958).

© **Р. А. Хайруллин** - к.х.н., доц. каф. органической химии КНИТУ, krf57@mail.ru; **М. Б. Газизов** - д.х.н., проф. той же кафедры, mukattis@mail.ru; **Р. Ф. Каримова** - к.х.н., доц. той же кафедры; **К. С. Газизова** - зав. лаб. той же кафедры.