

Р. Ф. Каримова, М. Б. Газизов, Р. А. Хайруллин,
К. С. Газизова, А. Ю. Бандикова

РЕАКЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С ХЛОРИДАМИ P(III).

V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРВИЧНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИВНЫЙ АТОМ ХЛОРА У P(III), С АПРОТОННЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Ключевые слова: первичные интермедиаты, ацеталь, триалкилортоформиат, атом хлора у P(III), квазифосфониевая соль, отщепление алкил- и алкилиденхлоридов.

Первичные интермедиаты реакций треххлористого фосфора с альдегидами содержат активный атом хлора у P(III) и непосредственно реагируют с ацетальми и триалкилортоформиатами. Квазифосфониевая соль, образованная из полного фосфита, стабилизируется по двум маршрутам: с отщеплением алкил- и алкилиденхлоридов.

Key words: primary intermediates, acetal, trialkyl orthoformate, chlorine atom at P(III), quasiphosphonium salt, elimination of alkyl and alkylidene chlorides.

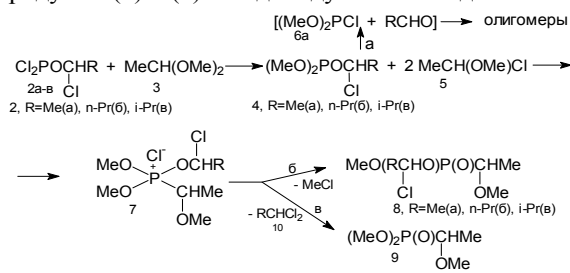
The primary intermediates of the reactions of phosphorus trichloride with aldehydes react directly with acetals and trialkyl orthoformates. Quasiphosphonium salt formed from full phosphite is stabilized on two routes: with elimination of alkyl and alkylidene chlorides.

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

В предыдущем сообщении [3] мы описали реакции апротонных реагентов с термолабильными первичными интермедиатами $C_6H_4O_2POCHClR$ (1), которые не содержат активного атома хлора у P(III). В отличие от соединений (1) интермедиаты (2) с атомом хлора у P(III) более устойчивы и их можно выделить в индивидуальном виде вакуум-перегонкой. Атомы хлора у P(III) очень активны, и поэтому первичные интермедиаты (2) должны непосредственно реагировать с такими апротонными реагентами, как ацетали (3) и триалкилортоформиаты (11).

Известно, что ацетали и ортоэфиры взаимодействуют с хлоридами P(III) с разрывом связи C – O. Во всех случаях хлориды P(III) проявляют электрофильные свойства и первичным процессом является обмен атомов хлора у P(III) на алкоксильные группы [4-8]. Так как промежуточные эфиры кислот P(III), α -хлорэфиры или хлорформали легко реагируют между собой, процесс завершается обычно образованием производных P(IV) [4-9]. Так как интермедиаты (2) по своей структуре относятся к хлоридам P(III), мы ожидали что они будут реагировать с ацетальми и ортоэфирами со значительными экзоэффектом. В то же время, на стадиях замещения атомов хлора у P(III) на алкоксильные группы должны образоваться малоустойчивые интермедиаты (4а-в), которые в условиях проведения реакции могут частично распадаться до диалкилхлорфосфитов (6) и затем привести к олигомерным продуктам [10]. Чтобы уменьшить вклад маршрута распада соединений (4а-в), реакцию проводили при охлаждении и интермедиат (2а-в) добавляли к избытку ацетала или ортоэфира.

Мы нашли, что при добавлении по каплям соединения (2а-в) к ацеталу (3) при охлаждении наблюдалась интенсивная реакция. Вакуум-перегонкой реакционной массы были получены две фракции и кубовый остаток в виде вязкой массы. Исследованием кубового остатка специально не занимались. Но учитывая, что при взаимодействии обычных диалкилхлорфосфитов, например, диэтилхлорфосфита с ацеталем неперегоняющийся остаток практически не образуется, можно предположить его образование за счет дальнейших реакций продуктов распада интермедиатов (4) (маршрут а). Повторная перегонка фракций позволила выделить продукты (8) и (9) в индивидуальном виде.



Из обоих интермедиатов (2б-в) получается одно и то же низкокипящее соединение – диметилэфир 1-метоксиэтилфосоновой кислоты (9). Более высококипящему продукту было приписано строение 1-хлоралкоксифосфоната (8). Характеристики спектров ЯМР 1H , ^{13}C соединений (8) представлены в таблице 1.

Образование двух продуктов (8) и (9) в этой реакции, очевидно, можно объяснить стабилизацией промежуточной квазифосфониевой соли (7) по двум маршрутам (б-в), т.е. с отщеплением метилхлорида (маршрут б) и алкилиденхлорида (10) (маршрут в).

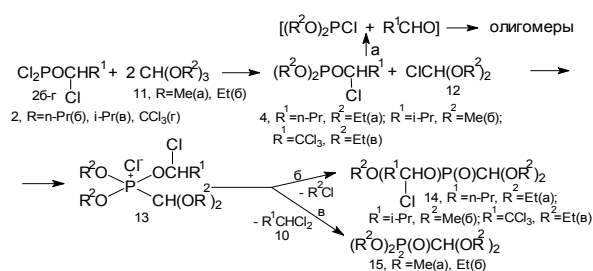
Таблица 1 - Данные ЯМР 1H , ^{13}C фосфорильных соединений $R^1R^2P(O)R^3$

№				δ, м.д. (J_{HH} , J_{PH} и J_{PC} , Гц)
---	--	--	--	--

	R ¹	R ²	R ³	^m E	Э-1;2	Э-3	Э-4;5	Э-6	Э-7	Э-8	Э-9; 10
9	MeO	$\begin{array}{c} 3 \quad 6 \\ \text{CH}-\text{Me} \\ \\ 4 \\ \text{OMe} \end{array}$	OMe	¹ H	3.50 д (10.0)	4.50 м	3.20 с; –	1.50 дд (7.0, 18.0)	–	–	–
8б	MeO	$\begin{array}{c} 3 \quad 6 \\ \text{CH}-\text{Me} \\ \\ 4 \\ \text{OMe} \end{array}$	$\begin{array}{c} 7 \quad 8 \quad 9 \quad 10 \\ \text{OCHCH}_2\text{CH}_2\text{Me} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	¹ H ¹³ C	3.70 д, 3.65 д (10.0) 56.9 д (8.0)	4.70 м 71.7 д (168.0) 72.0 д (162.0) 72.3 д (166.0)	3.37 с; 50.8 с; –	1.22 м 13.1 д (12)	6.11 м 86.9 д (10.0)	1.92 м 40.6 с	1.42 м; 0.83 т (6.3) 15.8 с; 11.2 с
8в	¹ MeO	$\begin{array}{c} 3 \quad 6 \\ \text{CH}-\text{Me} \\ \\ 4 \\ \text{OMe} \end{array}$	$\begin{array}{c} 7 \quad 8 \quad 9 \\ \text{OCHCHMe}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	¹ H	3.70 д, 3.65 д (10.0);	4.60 м	3.40 с	1.41 дд (7.0, 18.0)	6.20 м	1.92 м	1.00 д (6.3);
14а	$\begin{array}{c} 2 \quad 1 \\ \text{MeCH}_2\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} 3 \quad 4 \quad 5 \\ \text{CH}(\text{OCH}_2\text{Me})_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 7 \quad 8 \quad 9 \quad 10 \\ \text{OCHCH}_2\text{CH}_2\text{Me} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	¹ H	4.12 квинтет (7.5,7.5); 1.31 т (7.5)	4.72 д, 4.53 д (5.0)	3.72 м; 1.17 т (7.5)	–	6.12 м	1.98 м	1.48 м; 0.91 т (7.5)
14б	MeO	CH(OMe) ₂	$\begin{array}{c} 7 \quad 8 \quad 9 \\ \text{CHCHMe}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	¹ H ¹³ C	3.89, 3.88 д (11.0, 11.0) 53.04 д 52.95 д (7.2, 7.2)	4.67 д 4.73 д (6.2, 7.3) 100.9 д 99.9 д (206.6, 211.9)	3.53 м 50.50 – 56.25 м	– 92.65 д 92.19 д (7.5, 9.3)	6.09 м	2.20 м	1.07 м – 16.61 с 16.29 с –
14в	$\begin{array}{c} 2 \quad 1 \\ \text{MeCH}_2\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} 3 \quad 4 \quad 5 \\ \text{CH}(\text{OCH}_2\text{Me})_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 7 \\ \text{OCHCCl}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	¹ H	3.85 квинтет (7.5,7.5) 0.85 м	4.35 д (7.5)	3.30 к (7.5); 0.85 м	–	6.0 д, 6.2 д (8.3)	–	–
15а	¹ MeO	$\begin{array}{c} 3 \quad 4 \\ \text{CH}(\text{OMe})_2 \end{array}$	¹ OMe	¹ H	3.61 д (11.0)	4.67 д (5.0)	3.26 с; –	–	–	–	–
15б	$\begin{array}{c} 2 \quad 1 \\ \text{MeCH}_2\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} 3 \quad 4 \quad 5 \\ \text{CH}(\text{OCH}_2\text{Me})_2 \end{array}$	OCH ₂ Me	¹ H	4.1 квинтет (7.0,7.0); 1.17 т (7.0)	4.6 д (5.0)	3.70 к, 3.63 к (7.0); 1.10 т (7.0)	–	–	–	–

Мы также нашли, что при добавлении по каплям интермедиатов (2б-в) к ортомуравьиному эфиру (11) протекает экзотермическая реакция. Перегонкой реакционной массы из колбы Арбузова были выделены две фракции. Кубовый остаток был значительно меньше, чем в случае реакции соединений (2б-в) с ацеталями. Видимо, из-за большей электрофильной реакционной способности хлорформалей (12) по сравнению с α-хлорэфирами (5) вклад маршрутов (б-в) возрастает, по сравнению со

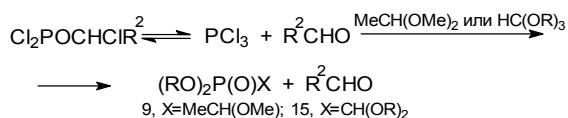
вкладом маршрута (а). В спектре ЯМР ³¹P первой фракции наблюдаются три резонансных сигнала при δ 15.1, 14.9 (соотношение 2:1) и 16,4 м.д. Отношение суммарной интенсивности первых двух сигналов к интенсивности третьего сигнала составляет 1:1. Медленной отгонкой из колбы с дефлегматором длиной 15 см соединение (15) удалось выделить в чистом виде. В его спектре ЯМР ³¹P атом фосфора резонирует при δ 16.4 м.д.



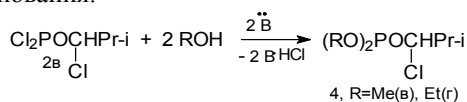
Перегонкой второй фракции с дефлегматором в индивидуальном виде был получен продукт (14). В его спектре ЯМР ^{31}P обнаруживаются два очень близких сигнала при δ_{P} 15.1 и 14.9 м.д. (соотношение 2:1). Характеристики спектров ЯМР ^1H , ^{13}C соединений (14) и (15) представлены в таблице.

Образование двух продуктов (14) и (15) в этой реакции, очевидно, можно объяснить стабилизацией промежуточной квазифосфониевой соли (13) по двум маршрутам (б-в), т.е. с отщеплением алкилхлорида (маршрут б) и алкилиденхлорида (10) (маршрут в).

Имеется и другой путь, по которому могут образоваться соединения (9), (15): интермедиаты (26-в) распадаются до альдегида и треххлористого фосфора и взаимодействие последнего с ацетальными и ортоэфирами карбоновых кислот приводит к вышеуказанным соединениям.



Однако, даже если такой путь реализуется, его вклад, видимо, незначительный и эти соединения, в основном, образуются в результате непосредственного взаимодействия интермедиатов (26-в) с ацетальными и ортоэфирами. Во-первых, соединения (26-в) являются несравненно более устойчивыми, чем интермедиаты (4): их можно хранить в индивидуальном виде в запаянной ампуле. Во-вторых, они имеют активные атомы хлора у P(III) и как и другие хлориды P(III) реагируют с ацетальными и ортоэфирами с выделением большого количества тепла, в то время как интермедиаты (4) взаимодействуют с этими нуклеофилами весьма вяло. В-третьих, в легколетучих продуктах, собранных в ловушке с жидким азотом, обнаруживается алкилидендихлорид. В-четвертых, принципиальная возможность образования соединений (4б, г), которые являются промежуточными во взаимодействии ортоэфиров и ацеталей с интермедиатом (2в), была показана синтезом их по реакции последнего со спиртами в присутствии основания.



Соединения (4б, г) устойчивы лишь в сильно разбавленном эфирном растворе при 0-5°C. В спектрах ЯМР ^{31}P этих веществ обнаруживается

единственный резонансный сигнал при δ_{P} 140 м.д., соответствующий окружению фосфора $\text{O}_3\text{P(III)}$ в триалкилфосфитах. Строение их было доказано также окислением в соответствующий фосфат.

Таким образом, можно заключить, что имеется принципиальное различие во взаимодействии интермедиатов из ПКХФ (1) и PCl_3 с ацетальными и ортомуравьиными эфирами. Первые сначала медленно распадаются в альдегид и хлорид (1), и затем последний реагирует с этими нуклеофилами, а вторые содержат активные атомы хлора у P(III), и как все хлориды P(III), взаимодействуют с ацетальными и ортоэфирами непосредственно.

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

Взаимодействие 2-метил-1-хлорпропилдихлорфосфита (2в) с 1,1-диметоксиэтаном.

К 7.8 г (0.086 моль) 1,1-диметоксиэтана добавляли по каплям 9.06 г (0.043 моль) соединения (2в) при 20°C. Наблюдался значительный экзотермический эффект. Перегонкой в вакууме получали 1.0 г диметил-1-метоксиэтилфосфоната (9), т. кип. 85°C (9 мм рт. ст.) и 3.56 г (34%) метил(2-метил-1-хлорпропил)-1-метоксиэтилфосфоната (8в), т. кип. 70-72°C (0.04 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4419, d_4^{20} 1.1493 (таблица). Найдено, %: C 42.80; H 7.91; Cl 14.83; P 13.01. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ClO}_4\text{P}$. Вычислено, %: C 42.72; H 8.02; Cl 14.51; P 12.70.

Взаимодействие 1-хлорэтилдихлорфосфита (2а) с 1,1-диметоксиэтаном.

По аналогии с предыдущим из 9.6 г (0.106 моль) 1,1-диметоксиэтана и 9.6 г (0.053 моль) интермедиата (2а) получали 0.45 г продукта (9), т. кип. 85°C (9 мм рт. ст.) и 2.16 г (22%) метил(1-хлорэтил)-1-метоксиэтилфосфоната (8а), т. кип. 51-52°C (0.04 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4371, d_4^{20} 1.1940 (таблица). Найдено, %: C 33.10; H 6.26; Cl 16.22; P 14.20. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ClO}_4\text{P}$. Вычислено, %: C 33.26; H 6.47; Cl 16.39; P 14.31.

Взаимодействие 1-хлорбутилдихлорфосфита (2б) с 1,1-диметоксиэтаном.

По аналогии с предыдущим из 4.33 г (0.048 моль) 1,1-диметоксиэтана и 5 г (0.024 моль) интермедиата (2б) получали 0.9 г продукта (9), т. кип. 85°C (9 мм рт. ст.) [ЯМР ^1H и ^{31}P (δ , м.д.): 1.5 дд, J_{PH} 18 Гц, J_{HH} 7 Гц, 3H, CHMe, 3.2 с, 3H, OMe, 3.5 д, J_{PH} 10 Гц, 3H, POMe, 4.5 м, 1H, CH] и 1.81 г (34%) метил(1-хлорбутил)-1-метоксиэтилфосфоната (8б), т. кип. 68-71°C (0.03 мм рт. ст.) (таблица). Найдено, %: C 39.01; H 7.15; Cl 14.31; P 12.35. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ClO}_4\text{P}$. Вычислено, %: C 39.26; H 7.36; Cl 14.51; P 12.66.

Взаимодействие 2-метил-1-хлорпропилдихлорфосфита (2в) с триметилортоформиатом.

При охлаждении холодной водой к 7.16 г (0.067 моль) триметилортоформиата прибавляли по каплям 6.15 г (0.031 моль) соединения (2в). В течение 0.5 часа смесь перемешивали при комнатной температуре, удаляли легколетучие вещества и остаток перегоняли в глубоком вакууме. Получали две фракции с т. кип. 47-95°C (0.01 мм рт. ст.) и 95-99°C (0.01 мм рт. ст.). Повторной перегонкой этих фракций с дефлегматором выделяли 0.8 г диметилового эфира диметоксиметилфосфоновой кислоты (15а), т. кип. 47-49°C (0.01 мм рт. ст.) и 5.3 г (66%) метил(2-метил-1-хлорпропил)диметоксиметилфосфоната (14б), т. кип. 93-94°C (0.01 мм рт. ст.) (таблица). Найдено, %: С 36.71; Н 6.96; Cl 13.23; Р 12.01. $C_8H_{18}ClO_3P$. Вычислено, %: С 36.85; Н 6.91; Cl 13.62; Р 11.88.

Взаимодействие 1-хлорбутилдихлорфосфита (2б) с триэтилортоформиатом (11б).

По аналогии с предыдущим из 16 г (0.108 моль) ортоэфира и 11.33 г (0.053 моль) интермедиата (2б) получали 1.1 г диэтилдиэтоксиметилфосфоната (15б), т. кип. 65-66°C (0.01 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.0531 {127-128°C (12 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.0538 [3]} 8.2 г (50%) (1-хлорбутил)этилдиэтоксиметилфосфоната (14а), т. кип. 103-104°C (0.01 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.0978 (таблица). Найдено, %: С 43.01; Н 7.83; Cl 12.10; Р 9.89. $C_{11}H_{24}ClO_5P$. Вычислено, %: С 43.64; Н 7.93; Cl 11.71; Р 10.23.

Взаимодействие 1,2,2,2-тетрахлорэтилдихлорфосфита (2г) с триэтилортоформиатом.

К 38.16 г (0.25 моль) триэтилортоформиата медленно по каплям добавляли 29.3 г (0.103 моль) соединения (2г), поддерживая

температуру 20°C. Удаляли легколетучие соединения в вакууме. На установке для молекулярной перегонки при температуре спирали 100°C и вакууме 0.03 мм рт. ст. отбирали фракцию легколетучих продуктов (8.4 г). В спектре ЯМР ^{31}P этой фракции обнаруживали два синглетных сигнала с δ_P 14 и -6 м. д. Первый сигнал, очевидно, относится к атому фосфора в О,О-диэтилдиэтоксиметилфосфонате (15б). Однако эта фракция подробно не изучалась. По элементному анализу, спектрам ЯМР, кубовому остатку (16.2 г, n_D^{20} 1.1813) мы приписали строение (1,2,2,2-тетрахлорэтил)этилдиэтоксиметилфосфоната (14в) (таблица). Найдено, %: Р 8.65, 8.55; Cl 38.03. Вычислено, %: Р 8.19; Cl 37.51.

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*, Т, №, С (2013)
- [4] М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, *Итоги науки и техники. ВИНИТИ. Сер. орг. химия*, 15, 1-94 (1990)
- [5] В.В. Москва, А.И. Майкова, А.И. Разумов, *ЖОХ*, 39, 595 (1969)
- [6] Б.Е. Иванов, В.В. Желтухин, *Усп. хим.*, 39, 773 (1970)
- [7] М.Б. Газизов, Д.Б. Султанова, А.И. Разумов, *ЖОХ*, 45, 1704 (1975)
- [8] А.И. Разумов, А.И. Майкова, В.В. Москва, *Изв. Вузов. Химия и хим. технол.*, 5, 761 (1977)
- [9] В.В. Москва, А.И. Майкова, А.И. Разумов, *ЖОХ*, 38, 198 (1968)
- [10] Я.А. Левин, И.П. Гозман, Е.Е. Сидорова, *Изв. АН СССР. СХ.*, 173 (1970).

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