

Р. А. Хайруллин, М. Б. Газизов, Р. Ф. Каримова,
К. С. Газизова, Н. Г. Аксенов

РЕАКЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С ХЛОРИДАМИ P(III)

VI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРВИЧНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ С ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Ключевые слова: первичный интермедиат, окисление, диметилсульфоксид, трет-бутилгипохлорит, фосфаты ЯМР ^1H и ^{31}P спектры.

Первичные интермедиаты реакций алифатических альдегидов с хлоридами P(III) окислялись диметилсульфоксидом и трет-бутилгипохлоритом. Синтезированы фосфаты, строение которых подтверждалось спектрами ЯМР ^1H и ^{31}P .

Keywords: primary intermediate, oxidation, dimethyl sulfoxide, tert-butyl hypochlorite, ^1H and ^{31}P NMR spectra.

The primary intermediates of reactions of the aliphatic aldehydes with P(III) chlorides were oxidized by dimethylsulfoxide and tert-butylhypochlorite. The phosphates were synthesized and their structure was confirmed by ^1H and ^{31}P NMR spectra.

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

Изучались также реакции первичных интермедиатов [3-5] с ацетальми, ортоэфирами, оксидом этилена, фосфитами [6-7].

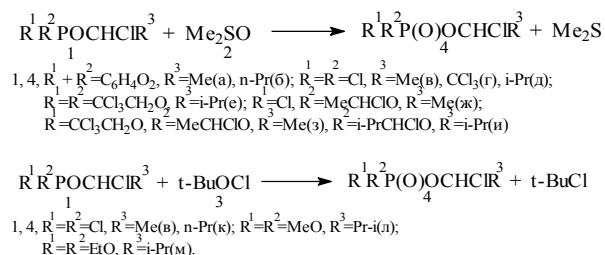
Реакция окисления использовалась как один из основных химических методов доказательства строения первичных интермедиатов. Из материала, изложенного в работе [6], следует, что у атома фосфора синтезированных нами соединений (1) имеются заместители, обладающие разными донорно-акцепторными свойствами. Поэтому нужно было подобрать такие окислители, которые окисляли бы как электрофильные, так и нуклеофильные производные P(III).

Известно использование для окисления различных производных P(III) кислорода [8-13], озона [14-15], алкил- [16] и диалкилпероксидов [17-21], оксидов третичных аминов [22-24], диметилсульфоксида [25-26] и алкилгипохлоритов [22, 27-28]. Анализ вышеперечисленных работ позволил нам предположить, что пригодными для окисления первичных интермедиатов могут быть диметилсульфоксид (2) и трет-бутилгипохлорит (3). Они доступны, ими можно легко и безопасно обращаться, окисление можно проводить в условиях, при которых соединения (1) устойчивы и ими можно окислять как электрофильные, так и нуклеофильные производные P(III).

Опыты подтвердили, что оба окислителя можно использовать для окисления первичных интермедиатов. Окисление проводилось в мягких условиях: в растворителе и на холоду. Во всех случаях были выделены устойчивые продукты окисления (4). Окислению подвергали также смесь интермедиата (1в) с тримером уксусного альдегида, т.к. они не разделяются перегонкой. Продукт окисления (4в) имеет значительно более высокую температуру кипения, чем паральдегид и выделяется перегонкой в вакууме в индивидуальном виде. Интермедиаты (1л-м), полученные действием спиртов на соединение (1д) в присутствии третичного основания, окисля-

лись в сильноразбавленном эфирном растворе сразу после удаления соли амина. Константы и данные элементного анализа веществ (4) приведены в экспериментальной части. Строение соединений (4) подтверждается спектрами ЯМР на ядрах ^1H и ^{31}P (таблица).

Окисление интермедиатов можно изобразить следующей схемой:



Следует подчеркнуть, что трет-бутилгипохлорит в мягких условиях окисляет интермедиаты (1в) и (1к), где атом фосфора является явным электрофилом. Чтобы показать, что реакция является общей для электрофильных производных P(III), проводилось также окисление PCl_3 и этилдихлорфосфита. Они окислялись трет-бутилгипохлоритом в мягких условиях с образованием соответствующих фосфатов с хорошим выходом.

Некоторые соединения (4) были синтезированы и другими методами. Например, вещества (4о) и (4п) были получены взаимодействием продуктов окисления интермедиатов (1в) и (1ж) с метиловым спиртом в присутствии третичного амина.

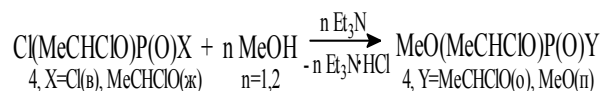
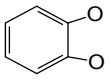
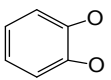
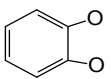


Таблица 1 - Данные ЯМР ^1H и ^{31}P спектров фосфатов $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{R}^3$

№ со-ед	R^1	R^2	R^3	δ , м.д. (J_{HH} и J_{PH} , Гц)						δ_{P} м.д.
				H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4а			Me	6.12 дк (9.0, 5.0)	1.5 д (5.0)	-	-	7.0 м	-	11.0
4б			n-Pr	6.23 дт (8.0, 5.5)	1.90 м	1.5 м	0.93 т (6.5) 7.0 м	7.0 м	-	11.0
4в	Cl	Cl	Me	6.30 секстет (10.0, 5.0)	1.80 д (5.0)	-	-	-	-	5.0
4г	Cl	Cl	CCl_3	6.52 д (11.3)	-	-	-	-	-	8
4д	Cl	Cl	CHMe_2	6.30 дт (10.0, 5.0)	1.9 м	-	0.95 д	-	-	6.0
4е	$\text{CCl}_3 \text{CH}_2\text{O}$	$\text{CCl}_3 \text{CH}_2\text{O}$	CHMe_2	5.92 дд (9.0,5.0)	2.12 м	-	0.99 д (6.3)	4.55 д (5.0)	-	-6
4ж	Cl	OCHClCH_3	Me	6.28 м	1.79 т	-	-	-	-	2.42, 1.2, 0.7
4к	Cl	Cl	n-Pr	6,25 дт (5.0, 6.3)	1.88 дт (5.0, 6.3)	1.38 секстет (6.3; 6.3)	0.9 т (6.3)	-	-	6.0
4л	MeO	MeO	CHMe_2	5.83 дд, (8.75, 5.0)	2.05 м	-	0.99 д (6.3)	3.70 д, 3.74 д (12.5)	-	0
4м	MeCH_2O	MeCH_2O	CHMe_2	5.85 дк, (9.0,6.3)	1.42 д (6.3)	-	-	4.00, 4.04 квин-тет	1.2 т (7.5)	-3
4н			CHMe_2	6.12 дд (8.0,5.0)	2.05 м	-	0.98 д (6.0)	7.0 м	-	10.6
4о	MeO	CH_3CHClO	Me	6.05 м	1.62 м	-	-	3.61 д (12.0) 3.63 д (15.0)	-	- 3.89, - 4.86, -5.14
4п	MeO	MeO	Me	5.85 дк, (9.0,6.3)	1.42 д (6.3)	-	-	3.40 д 3.44 д (12.0)	-	-1

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H (300 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 указаны относительно ТМС, фосфора – относительно 85%-ной H_3PO_4 .

Окисление диметилсульфоксидом

1-Хлорэтилдихлорфосфат (4в). К 6.47 г (0.036 моль) 1-хлорэтилдихлорфосфита (1в) с примесью паральдегида в бензоле добавляли по каплям

бензольный раствор 2.79 г (0.036 моль) диметилсульфоксида при 0-5°C. Перегонкой в вакууме получали 2.13 г (30%) дихлорфосфата (4в), т. кип. 30°C (0.04 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4531, d_4^{20} 1.4854. Найдено, %: С 11.92; Н 1.92; Cl 53.80; Р 15.63. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: С 12.15; Н 2.02; Cl 53.92; Р 15.69.

1-Хлорбутилдихлорфосфат (4к). Аналогично, из 5.48 г (0.026 моль) 1-хлорбутилдихлорфосфита (1к) и 2.04 г (0.026 моль) диметилсульфоксида получали 2 г (31%) дихлорфосфата (4к), т.кип. 40°C (0.025 мм рт. ст.), n_D^{20}

1.4561. Найдено, %: С 21.09; Н 3.24, Cl 47.11, Р 13.72. $C_4H_8Cl_3O_2P$. Вычислено, %: С 21.29; Н 3.54; Cl 47.18; Р 13.74.

2-Метил-1-хлорпропилдихлорфосфат

(4д). Аналогично, из 51 г (0.206 моль) 2-метил-1-хлорпропилфосфита (1д) и 16.09 г (0.206 моль) диметилсульфоксида получали 28 г (52%) дихлорфосфата (4д), т.кип. 43°C (0.01 мм рт. ст.). Найдено, %: С 21.01; Н 3.50; Cl 47.15; Р 13.68. $C_4H_8Cl_3O_2P$. Вычислено, %: С 21.29; Н 3.54; Cl 47.18; Р 13.74.

Пирокатехин(1-хлорэтил)фосфат (4а).

Аналогично, из 33 г (0.151 моль) пирокатехин(1-хлорэтил)фосфита (1а) и 11.8 г (0.151 моль) диметилсульфоксида получали 13.11 г (38%) фосфата (4а), т.кип. 95-98°C (0.03 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4985, d_4^{20} 1.3005. Найдено, %: С 40.86; Н 3.32; Cl 15.10; Р 13.15. $C_8H_8ClO_4P$. Вычислено, %: С 40.94; Н 3.41; Cl 15.13; Р 13.20.

Пирокатехин(1-хлорбутил)фосфат (4б).

Аналогично, из 33.56 г (0.136 моль) пирокатехин(1-хлорбутил)фосфита (1б) и 10.64 г (0.136 моль) диметилсульфоксида получали 14 г (53%) фосфата (4б), т.кип. 98-100°C (0.02 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5022, d_4^{20} 1.2999. Найдено, %: С 45.35; Н 4.46; Cl 13.48; Р 11.45. $C_{10}H_{12}ClO_4P$. Вычислено, %: С 45.71; Н 4.57; Cl 13.52; Р 11.79.

1,2,2,2-Тетрахлорэтилдихлорфосфат (4г).

К эфирному раствору 33.6 г (0.118 моль) неочищенного 1,2,2,2-тетрахлорэтилдихлорфосфита (1г) добавляли по каплям эфирный раствор 9.2 г (0.118 моль) диметилсульфоксида при 0 - 3°C. Перегонкой в вакууме выделяли 20.5 г (58%) фосфата (4г), т.кип. 106-108°C (0.01 мм рт. ст.). Найдено, %: С 7.89; Н 0.38; Cl 70.69; Р 10.17. $C_8H_8Cl_4O_4P$. Вычислено, %: С 7.27; Н 0.33; Cl 70.76; Р 10.29.

Ди(1-хлорэтил)хлорфосфат (4ж). К раствору 9.02 г (0.01 моль) неочищенного ди(1-хлорэтил)хлорфосфита (1ж) в 15 мл метиленхлорида медленно добавляли по каплям 3.12 г (0.04 моль) диметилсульфоксида. Перегонкой в вакууме получали 4.1 г (42%) хлорфосфата (4ж), т.кип. 67-69°C (0.1 мм рт. ст.). Найдено, %: С 19.76; Н 3.26; Cl 43.94; Р 12.85. $C_4H_8Cl_3O_3P$. Вычислено, %: С 19.87; Н 3.31; Cl 44.10; Р 12.84.

Ди(2-метил-1-хлорпропил)-2,2,2-

трихлорэтилфосфат (4и). К раствору 13.85 г (0.03 моль) неочищенного фосфита (1и) в 30 мл бензола добавляли по каплям 2.34 г (0.03 моль) диметилсульфоксида в 8 мл бензола при 0 - 10°C. Перегонкой в вакууме выделяли 5.32 г (37%) фосфата (4и), т.кип. 131°C (0.03 мм рт. ст.). Найдено, %: С 29.01; Н 4.42; Cl 43.11; Р 7.44. $C_{10}H_{18}Cl_5O_4P$. Вычислено, %: С 29.23; Н 4.38; Cl 43.24; Р 7.55.

2-Метил-1-хлорпропилбис(2,2,2-

трихлорэтил)фосфат (4е). К 18.1 г (0.041 моль) неочищенного фосфита (1е) в 70 мл эфира добавляли по каплям 3.2 г (0.04 моль) диметилсульфоксида в 5 мл эфира при 0 - 10°C. Перегонкой в вакууме получали 7.9 г (43%) фосфата (4е), т.кип. 132 - 135°C (0.02 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5022, d_4^{20} 1.2999. Найдено, %: С 21.13; Н 2.58; Cl 54.87; Р 6.67. $C_8H_{12}Cl_7O_4P$. Вычислено, %: С 21.26; Н 2.65; Cl 55.03; Р 6.17.

Ди(1-хлорэтил)-2,2,2-

трихлорэтилфосфат (4з). Аналогично, из 28.19 г (0.08 моль) неочищенного фосфита (1з) и 6.5 г (0.08 моль) диметилсульфоксида получали 11.62 г (41%) фосфата (4з), т.кип. 119°C (0.03 мм рт. ст.). Найдено, %: С 20.23; Н 2.79; Cl 49.97; Р 8.67. $C_6H_{10}Cl_5O_4P$. Вычислено, %: С 20.31; Н 2.82; Cl 50.07; Р 8.74.

Окисление трет-бутилгипохлоритом

1-Хлорэтилдихлорфосфат (4в). К раствору

20.84 г (0.115 моль) 1-хлорэтилдихлорфосфита (1в) в 50 мл CCl_4 добавляли по каплям 12.47 г (0.115 моль) трет.бутилгипохлорита при 0 - 2°C. Перегонкой в вакууме выделяли 6.13 г (27%) фосфата (4в), т.кип. 30°C (0.04 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4529, d_4^{20} 1.4858. Найдено, %: С 12.01; Н 1.97; Cl 35.08; Р 15.53. $C_2H_4Cl_3O_2P$. Вычислено, %: С 12.15; Н 2.02; Cl 53.92; Р 15.69.

1-Хлоробутилдихлорфосфат (4к). Анало-

гично, из 9.84 г (0.047 моль) фосфита (1к) и 5.1 г (0.047 моль) трет-бутилгипохлорита получали 2.65 г (25%) фосфата (4к), т.кип. 40°C (0.025 мм рт. ст.). Найдено, %: С 21.19; Н 3.44; Cl 46.96; Р 13.67. $C_4H_8Cl_3O_2P$. Вычислено, %: С 21.29; Н 3.54; Cl 47.18; Р 13.74.

Диметил(2-метил-1-хлорпропил)фосфат

(4л). К раствору 2.98 г (0.093 моль) метанола и 13.93 г (0.093 моль) N,N-диэтиланилина в 100 мл абсолютного эфира при -10°C добавляли по каплям эфирный раствор 9.76 г (0.0166 моль) 2-метил-1-хлорпропилдихлорфосфита (1д), перемешивали при этой температуре в течение 2.5 часов. Осадок отфильтровывали и при -5 ÷ -10°C добавляли по каплям 5.06 г (0.0166 моль) трет-бутилгипохлорита. Перегонкой в вакууме получали 5.38 г (53%) фосфата (4л), т.кип. 49-50°C (0.04 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4312, d_4^{20} 1.1950. Найдено, %: С 33.05; Н 6.34; Cl 15.98; Р 13.93. $C_6H_{14}ClO_4P$. Вычислено, %: С 33.25; Н 6.47; Cl 16.40; Р 14.30.

(2-Метил-1-хлорпропил)диэтилфосфат

(4м). Аналогично, из 3.64 г (0.079 моль) этанола, 11.82 г (0.079 моль) N,N-диэтиланилина, 8.3 г (0.0396 моль) дихлорфосфита (1д) и 4.3 г (0.039 моль) трет-бутилгипохлорита получали 4.64 г (48%) фосфата (4м), т.кип. 75-77°C (0.04 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4462, d_4^{20} 1.1534. Найдено, %: С 38.96; Н 7.27; Cl 14.18; Р 12.13. $C_8H_{18}ClO_4P$. Вычислено, %: С 39.29; Н 7.36; Cl 14.49; Р 14.49.

Трихлороксид фосфора. К 4 г (0.092 моль)

PCl_3 добавляли по каплям 10 г (0.092 моль) трет-бутилгипохлорита при 10 - 15°C. Перегонкой выделяли две фракции: первая 2 г – трет-бутилхлорид, т.кип. 50-53°C {лит. т.кип. 51-52°C [29]}, вторая фракция 2.53 г (57%) – трихлороксид фосфора, т.кип. 103-105°C.

Дихлорэтилфосфат. К 4.25 г (0.029 моль)

дихлорэтилфосфита добавляли 3.8 г (0.035 моль) трет-бутилгипохлорита при 10-15°C. Перегонкой выделяли 1.63 г трет-бутилхлорида (т.кип. 49-50°C) и 0.9 г этилдихлорфосфата, т.кип. 52-54°C

(10 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4445 {литер. данные: т.кип. 92°C (65 мм рт. ст.) [30]}.

Реакции хлорфосфатов (4) с метанолом.

Метилди(1-хлорэтил)фосфат (4о). К эфирному раствору 0.864 г (0.027 моль) метанола и 2.73 г (0.027 моль) триэтиламина добавляли по каплям 6.25 г (0.027 моль) хлорфосфата (4ж). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов и соль амина отфильтровывали. Перегонкой в вакууме получали 3.1 г (50%) фосфата (4о), т.кип. 83-84°C (0.1 мм рт. ст.). Найдено, %: С 25.31; Н 4.60; Cl 29.81; Р 13.18. $C_5H_{11}Cl_2O_4P$. Вычислено, %: С 25.31; Н 4.64; Cl 29.96; Р 13.08.

Диметил(1-хлорэтил)фосфат (4п). К 1.51 г (0.047 моль) метанола, 4.8 г (0.047 моль) триэтиламина в 50 мл эфира добавляли по каплям 4.68 г (0.024 моль) 1-хлорэтилдихлорфосфата (4в) при 0-3°C. Смесь перемешивали в течение 1 часа при этой температуре. Отфильтровывали осадок. Перегонкой в вакууме выделяли 1.58 г (35%) фосфата (4п), т.кип. 73-75°C (10 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4373, d_4^{20} 1.2018.

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, 7-10 (2013)
[4] М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, Р.Ф. Каримова, *Вестник КГТУ*, 16,1, 17-21 (2013)
[5] М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, Р.Ф. Каримова, *Вестник КГТУ*, 16,1, 26-29 (2013)
[6] М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, Р.Ф. Каримова, *Вестник КГТУ*, 16,2, (2013)
[7] М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, Р.Ф. Каримова, *Вестник КГТУ*, 16,2, (2013)
[8] Plumb J.B., Griffin C.E., *J. Org. Chem.*, **28**, 10, 2908-2910 (1963.)
[9] Cadogan J.G., Cameron-Wood M., Foster W.R., *J. Chem. Soc.*, 2549-2550 (1963)
[10] Floyd M.B., Boozer C.E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 7, 984-986 (1963)
[11] Bentrude W.G., *Tetrahedron Lett.*, 40, 3543-3548 (1965)
[12] Смирнов А.Н., Хардин А.П., *ЖОХ*, **39**, 9, 2138 (1969)
[13] Корбридж Д., *Фосфор. Основы химии, биохимии и технологии*. М.: Мир, 1982. 680 с.
[14] Horner L., Schalfer H., Ludwig W., *Chem. Ber.*, **91**, 1, 75 (1958)
[15] Thompson Q.E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4, 845 (1961)
[16] Horner L., Jurgens E., *Chem. Ber.*, **90**, 10, 2184 (1957)
[17] Walling C., Rabinowitz R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5, 1243 (1959)
[18] Walling C., Busedow O.H., Savas E.S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 9, 2181-2184 (1960)
[19] Denney D.B., Gough S.T., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1, 138-139 (1965)
[20] Denney D.B., Relles H.M., Tsolis A.K., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4487 (1964)
[21] Denney D.B., Relles H.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 18, 3897-3898 (1964)
[22] Кибри А., Уоррен С., *Органическая химия фосфора*. М.: Мир, 1971. 403 с.
[23] Ochiai E., *J. Org. Chem.*, **18**, 5, 534 (1953)
[24] Olszewski W.F., Howard E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6, 1483-1484 (1958)
[25] Amonoo-Neizer E.N., Pay S.K., Shaw R.A., *J. Chem. Soc.*, **87**, 8, 4296 (1965)
[26] Ruveda M.A., Zerba E.N., Moutier Alda E.M., *Tetrahedron*, **29**, 585 (1973)
[27] Петров К.А., Сокольский Ф.А., *ЖОХ*, **26**, 12, 3377-3378 (1956)
[28] Denney D.B., Lione R.R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 24, 4737-4747 (1962)
[29] Oroschnik B.W., Mallory R.A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4608 (1950)
[30] Газизов М.Б., Салахутдинов Р.А., Зыкова Т.В., Султанова Д.Б., *ЖОХ*, **48**, 9, 1984 (1978).

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