

Р. Ф. Каримова, М. Б. Газизов, Р. А. Хайруллин,
Р. Н. Бурангулова, В. Г. Никитин

РЕАКЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С ХЛОРИДАМИ P(III).

VII. РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ С ХЛОРИРУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Ключевые слова: первичный интермедиат, хлорирующие реагенты, хлорфосфаты, полные фосфаты, лигандный обмен, квазифосфониевый центр.

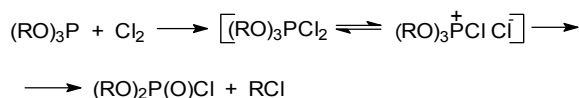
Первичные интермедиаты реакций алифатических альдегидов с хлоридами P(III) легко реагируют с хлорирующими реагентами – пентахлоридом фосфора и газообразным хлором. Кроме ожидаемых хлорфосфатов образуются также полные фосфаты в результате лигандного обмена у квазифосфониевого центра.

Key words: primary intermediates, chlorinating reagents, chlorophosphates, full phosphates, ligand exchange, quasiphosphonium center.

The primary intermediates of the reactions of the aliphatic aldehydes with P(III) chlorides react easily with the chlorinating reagents – phosphorus pentachloride and gaseous chlorine. In addition to chlorophosphates the full phosphates are also formed as a result of ligand exchange at quasiphosphonium center.

Ранее нами сообщалось о синтезе первичных интермедиатов (1) реакций алифатических альдегидов с хлоридами P(III) [1-7]. С целью химического доказательства строения соединений (1) нами изучалось их взаимодействие с хлорирующими реагентами, в частности с пентахлоридом фосфора и газообразным хлором.

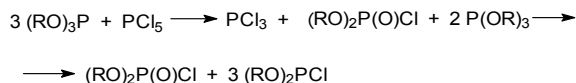
Известно, что триалкилфосфиты реагируют с галогенами, в частности с хлором, с образованием диалкилхлорфосфатов [8,9].



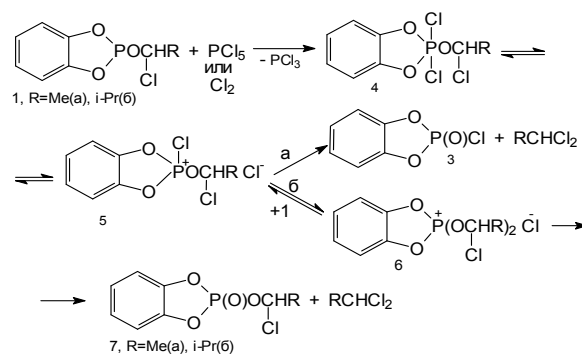
Источником хлора может выступить пентахлорид фосфора. Последний при взаимодействии с триалкилфосфитами восстанавливается до PCl_3 , а вторым основным продуктом реакции является диалкилхлорфосфат [9-10].



При избытке триалкилфосфита процесс осложняется его диспропорционированием под действием PCl_3 [11].



Мы предположили, что интермедиаты (1а-б) будут взаимодействовать с PCl_5 и Cl_2 аналогично триалкилфосфитам с образованием хлорфосфата (3) (маршрут а).



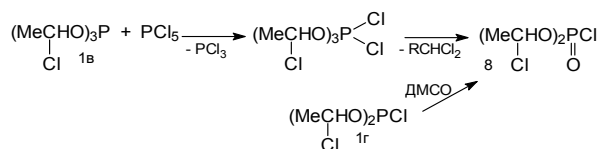
Оказалось, что хлорфосфат (3) не является единственным фосфорсодержащим продуктом реакции – наряду с ним образуются полные фосфаты (7), т.е. продукты окисления интермедиатов (1) (маршрут б). Соотношение соединений (3) и (7) зависит от порядка смешения реагентов. В этом смысле более удобным оказалось использование PCl_5 . При добавлении по каплям интермедиата (1б) к бензольному раствору PCl_5 исключительно образуется хлорфосфат (3). Если же провести обратное смешение реагентов, то образуются оба соединения (3) и (7) в соотношении 1:1. В спектре ЯМР ^{31}P реакционной массы после удаления всех легколетучих продуктов наблюдаются два синглетных резонансных сигнала при δ_r 19 и 10.5 м.д. равной интенсивности. Первая фракция первой перегонки состоит из хлорфосфата (3, δ_r 19 м.д.). Медленной перегонкой третьей фракции, где соотношение веществ (3) и (7б) составляет 1:4, из колбы с дефлегматором было выделено соединение (7б) в индивидуальном виде.

При хлорировании газообразным хлором трудно осуществить обратное смешение реагентов. Поэтому во всех случаях хлор пропускали в раствор интермедиата (1б) в хлористом метиле. В основном образуется хлорфосфат (3). Соотношение сигналов при δ_r 19 и 10.5 м.д. составляет 10:1. Перегонкой с дефлегматором соединение (3) было выделено в индивидуальном виде с выходом 78%. При хлорировании интермедиата (1а) в толуоле, была

получена основная фракция, в которой соотношение продуктов (3) и (7б) было как 1:3. Повторной перегонкой этой фракции с дефлегматором была выделена фракция, содержащая полный фосфат (7б), как основной продукт (соотношение 1:10). В спектрах ЯМР ^1H этой фракции имеются все сигналы, характерные для соединения (7б). Таким образом, экспериментальные данные по взаимодействию интермедиатов (1) с пентахлоридом фосфора и хлором свидетельствуют о том, что эти реакции протекают неоднозначно – кроме хлорирования имеет место и окисление.

Мы предполагаем, что интермедиаты (1а-б) сначала восстанавливают PCl_5 в PCl_3 , а сами хлорируются, превращаясь через фосфоран (4) в квазифосфониевое соединение (5), которое вступает в лигандный обмен с исходным полным фосфитом (1). Новое квазифосфониевое соединение (6) дезалкилируется в продукт окисления (7). Следует отметить, что в химии органических соединений фосфора широко известен лигандный обмен у квазифосфониевого центра [8, 12-13].

Пентахлорид фосфора использовался также для химического доказательства строения три(1-хлорэтил)фосфита (1в). Образуется при этом ди(1-хлорэтил)хлорфосфат (8), который, как было показано выше, получается также при окислении монохлорфосфита (1г) с помощью ДМСО.



Спектральные характеристики соединения (8), полученного разными методами, идентичны.

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 .

Взаимодействие 2-метил-1-хлорпропилпирокатехинфосфита (1б) с пентахлоридом фосфора. При охлаждении холодной водой к раствору 13.12 г (0.063 моль) PCl_5 в 50 мл CH_2Cl_2 прибавляли по каплям 15.61 г (0.063 моль) соединения (1б). Перегонкой в вакууме выделяли 8.1 г (70%) пирокатехинхлорфосфата (3), т. кип. 82-83°C (0.03 мм рт. ст.). ЯМР ^1H (δ , м.д.): 6.8 м, C_6H_4 ; ЯМР ^{31}P (δ , м.д.): 19.

б) При охлаждении холодной водой к бензольному (120 мл) раствору 57.8 г (0.234 моль) соединения (1б) добавляли по каплям бензольный (15 мл) раствор 39.2 г (0.187 моль) PCl_5 . Перегонкой в вакууме выделяли три фракции. Первая фракция представляет собой пирокатехинхлорфосфат (3) (δ_{P} 19 м.д.). По данным спектра ЯМР ^{31}P вторая фракция состоит из соединений (7б) и (3) в соотношении 1:3, в третьей

фракции эти вещества содержатся в соотношении 4:1. Перегонкой третьей фракции с дефлегматором выделяли 22 г (36 %) 2-метил-1-хлорпропилпирокатехинфосфата (6б), т. кип. 104°C (0.02 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.0525, d_4^{20} 1.3024. Найдено, %: С 45.23; Н 4.33; Cl 13.30; Р 11.90. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ClO}_4\text{P}$. Вычислено, %: С 45.71; Н 4.57; Cl 13.50; Р 11.79.

Взаимодействие 2-метил-1-хлорпропилпирокатехинфосфита (1б) с хлором. При температуре 10°C в раствор 48.5 г (0.196 моль) соединения (1б) в CH_2Cl_2 пропускали рассчитанное количество Cl_2 . После удаления легколетучих соединений в вакууме, в спектре ЯМР ^{31}P остатка наблюдали два резонансных сигнала при δ_{P} 19 и 11 м.д., соотношения 10:1, перегонкой с дефлегматором выделяли 27.1 г (73 %) хлорфосфата (3), т. кип. 83-84°C (0.02 мм рт. ст.).

Взаимодействие 1-хлорэтилпирокатехинфосфита (1а) с хлором. При температуре 10°C в раствор 30 г (0.165 моль) соединения (1а) в абсолютном толуоле пропускали рассчитанное количество Cl_2 . Перегонкой в вакууме выделяли основную фракцию с т. кип. 100-118°C (0.015 мм рт. ст.), в спектре ЯМР ^{31}P которого обнаруживали два резонансных сигнала при δ_{P} 19 и 11 м.д., соотношения 1:3. Перегонкой этой фракции с дефлегматором выделяли две фракции: первая с т. кип. 80-86°C (0.02 мм рт. ст.), в спектре ЯМР ^{31}P которой соотношение сигналов при δ_{P} 19 и 10 м.д. составляет 3:1 и вторая фракция с т. кип. 100-104°C (0.02 мм рт. ст.), в спектре ЯМР ^{31}P которой те же сигналы имеют соотношение 1:10, т.е. во второй фракции основным является продукт окисления (7а). ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.50 д, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 5.0 Гц, 3Н, Ме; 6.12, дк, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 5.0 Гц, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 9.0 Гц, 1Н, СН; 7.0 м, 4Н, C_6H_4 .

Взаимодействие три(1-хлорэтил)фосфита (1в) с пентахлоридом фосфора. К смеси 12.0 г (0.088 моль) PCl_5 и 0.656 г (0.0011 моль) N,N-диэтиланилина при интенсивном перемешивании и температуре 0-3°C медленно добавляли по каплям 17.4 г (0.396 моль) уксусного альдегида. Реакционную смесь выдерживали при температуре -1°C в течение 24 часов. На холоду удаляли из реакционной массы легколетучие соединения в глубоком вакууме. Остаток, неочищенный интермедиат (1в), растворяли в 15 мл холодного бензола и при 5°C этот раствор добавляли по каплям к раствору 17.72 г (0.088 моль) PCl_5 в 60 мл бензола. Температуру реакционной смеси медленно доводили до 45°C. Перегонкой в вакууме получали 10.1 г (47%) ди(1-хлорэтил)хлорфосфата (8), т. кип. 61-62°C (0.05 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.4032. Найдено, %: С 19.86; Н 3.13; Cl 43.86; Р 12.63. $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_3\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: С 19.87; Н 3.31; Cl 44.10; Р 12.83.

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] М.Б. Газизов, В.В. Москва, Р.А. Хайруллин, *ЖОХ*, **53**, 2142-2143 (1983)
- [9] К.А. Петров, В.А. Чаузов, С.В. Агафонов, *Усп. химии*, **51**, 3, 412-437 (1982)
- [10] N. Kreuterkamp, E.M. Genser, *Arch. Pharm.*, **295**, 188-183 (1962)
- [11] J. Cloede, M. Mikolajezek, A. Lopusinski, J. Omelanczuc, *J. fur pract. Chem.*, **316**, 4, 703-704 (1974)
- [12] К.А. Петров, В.А. Чаузов, С.В. Агафонов, *ЖОХ*, **50**, 7, 1510-1515 (1982)
- [13] К.А. Петров, В.А. Чаузов, С.В. Агафонов, *ЖОХ*, **50**, 5, 1021-1026 (1982)

© **Р. Ф. Каримова** - 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. А. Хайруллин** - к.х.н., доц. той же кафедры; **Р. Н. Бурангулова** - к.х.н., доц. той же кафедры; **В. Г. Никитин** - д.х.н., проф. каф. химии и технологии органических соединений азота КНИТУ.