

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 100°C с пирокатехинхлорфосфитом (ПКХФ) (1a), 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: RCHO: 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 о 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, 13C и 31P первичных интермедиатов R1R2POCHClR3 № Соед. R1 R2 R3 mE δ, м.д. (ηJHH, ηJPH и ηJPC, Гц) δP, м.д. Э-1 Э-2 Э-3 Э-4 Э-5 4а CH3

^1H 13C 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 13C 6.7 м 109.3 с 120.5 с 142.3 д (6.5) 5.5 дд (4.5, 9.0) 88.5д (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 P(III) резко уменьшается. Мы предположили, что введение к атому P(III) 2,2,2-трихлорэтоксильных групп вместо 1-хлорэтоксильных приведет к повышению устойчивости первичного интермедиата. Действительно, при взаимодействии бис(2,2,2-трихлорэтил)хлорфосфита (1б) 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 характеристики приведены в таблице. Он был синтезирован также третьим - непрямым методом, а именно, взаимодействием интермедиата (6в) с 2,2,2-трихлорэтанолам 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 P(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 P(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)- (1б) и ди(1-хлорэтил)хлорфосфитах (7), видимо нуклеофильность атома P(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 P(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 этилдихлорфосфите 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 $\text{O}_2\text{C}(\text{P}(\text{III}))$ [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 дихлорфосфита (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 164, 161 и 22 м.д. и интенсивные сигналы при δ 142 и 139 м.д. (соотношение 3:1). Первые два сигнала относятся к атому фосфора в соединении (5а), третий сигнал – к атому $\text{P}(\text{IV})$, а значения δ двух последних соответствует окружению фосфора $\text{O}_3\text{P}(\text{III})$ [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 $\text{P}(\text{III})$ были получены непрямым методом – взаимодействием соединения (6в) с соответствующими спиртами в присутствии третичного амина. Оказалось, что они устойчивы лишь в сильноразбавленных эфирных растворах при $0 \div -5$ оС. В спектре ЯМР ^{31}P раствора обнаруживается единственный резонансный сигнал при δ 140 м.д. соответствующий окружению фосфора $\text{O}_3\text{P}(\text{III})$, 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 $\text{Me}_2\text{CHCH}(\text{Cl})\text{OP}(\text{III})$. 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 $\text{P}(\text{III})$ и донорных свойств альдегидного фрагмента. Механизм катализа реакций хлоридов $\text{P}(\text{III})$ 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 P(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-хлорпропилпирокатехинфосфит (4в). К 17.79 г (0.10 моль) ПКХФ, охлаждённого до 10°C , 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 δP 133 м.д. (таблица), т.е. конверсия ПКХФ составляет 100%, n_{D}^{20} 1.5220, d_{420} 1.2459. При перегонке в глубоком вакууме получается практически одна фракция, в спектре ЯМР ^{31}P которой обнаруживаются два сигнала при δP 174 и 133 м.д. (соотношение 1:5.7), что свидетельствует о распаде 15% соединения (4в) до ПКХФ. 2,2-диметпл-1-хлорпропилпирокатехинфосфит (4г). К 6.14 г (0.035 моль) ПКХФ, охлажденного до 10°C , добавляли по каплям 2.5 г (0.035 моль) ВЭЭ, затем к этой смеси по каплям прибавляли 6.06 г (0.07 моль) триметилуксусного альдегида. Через трое суток удаляли легколетучие соединения в вакууме. Перегонкой в глубоком вакууме выделяли 6 г (77%) продукта (4г); т. кип. $74-75^\circ\text{C}$ (0.02 мм рт. ст.), n_{D}^{20} 1.5168, d_{420} 1.2159. Найдено, %: С 50.52; Н 5.29; Cl 13.85; Р 11.61. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClO}_3\text{P}$. 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 δP 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 δP 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 δP 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, получали 18.1 г неочищенного продукта в спектре ЯМР 31Р которого, кроме интенсивного сигнала при δ_P 138 м.д. обнаруживали слабый сигнал при δ_P 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 31Р остатка обнаруживали интенсивный сигнал при δ_P 138 м.д. и слабые сигналы при δ_P 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-хлоропропил(2,2,2-трихлорэтил)хлорфосфит (5а) и бис(2-метил-1-хлоропропил)-2,2,2-трихлорэтилфосфит (4е). К 10,07 г (0,04 моль) 2,2,2-трихлорэтилдихлорфосфита (1в), охлажденного до 100С, добавляли по каплям 6.0 г (0,08 моль) ВЭЭ и 28,84 г (0,4 моль) изомасляного альдегида. Спектры ЯМР 31Р реакционной смеси снимали через 24 и 144 часа, описание которых 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 31Р реакционной смеси обнаруживали сигналы при δ_P 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 31Р соединений (4ж) и (5б) приведено в таблице 1.