

Ранее мы сообщали об использовании альдегидов в трехкомпонентных системах для синтеза новых фосфорорганических соединений [1-2]. Первичные интермедиаты (3), не содержащие атома хлора у P(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 P(III), смещая равновесие в сторону распада интермедиатов (3). Известно, что оксираны, т.е. оксиды алкенов (4), реагируют со всеми хлоридами P(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 P(III). 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, 10-14]. Так как промежуточные эфиры кислот P(III), α -хлорэфиры или хлорформали легко реагируют между собой, процесс завершается обычно образованием производных P(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°C наблюдается очень слабый тепловой эффект (повышение температуры на 2°C). В спектре ЯМР ^{31}P реакционной массы обнаруживается появление нового сигнала при δ 129 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 ^{31}P и ^1H (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 ^{31}P реакционной смеси обнаруживается единственный синглетный сигнал при δ 129 м.д., соответствующий атому фосфора в соединении (5). Константы и характеристики спектров ЯМР ^1H 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 P(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 ^{31}P реакционной массы обнаруживаются лишь два дублета приблизительно одинаковой интенсивности при δ 23 и 140 м.д., соответствующие окружению

атомов фосфора O3P(IV)C и O3P(Ш), т.е. атомам фосфора в продукте (7). В таблице приводятся характеристики спектров ЯМР 1H 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, 13C фосфорильных соединений R1 R2 P(O)R3 № R1 R2 R3 mE δ, м.д. (JHH, JPH и JPC, Гц) Э-1;2 Э-3 Э-4;5 Э-6 Э-7 Э-8 Э-9; 10 5

OCH2CH2Cl 1H 7.05 м 3.8 квинтет (6.5, 6.5) 3.5 дт (6.5) 7а 1 MeO OMe 1H 3.51 д (10.0) 3.70 м 6.70 м 1.4 дд (7.0,16.0) – – – 7в 1 MeO 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 3 6 CHMe | 4 5 OCH2Me 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 3 4 5 CH(OCH2Me)2 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 изомасляного альдегида (2б) и последующем взаимодействии активированного триэтилфосфитом уксусного альдегида (2а) с хлоридом P(III) (1). Взаимодействие интермедиатов (3а-в) с ацеталями изучалось на примере диэтилового ацетала 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 триэтилортоформиатом (10) также протекало с незначительным тепловым эффектом. Через четверо суток в спектре ЯМР 31P реакционной смеси наблюдались интенсивный сигнал при δр128 м.д., соответствующий атому фосфора в пирокатехинэтилфосфите (11), слабые сигналы при δр135 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, триалкилортоформиатом, альдегидами, активированными триалкилфосфитами, протекают со значительным тепловым эффектом. А вышеописанные реакции интермедиатов (3а-в) с этими нуклеофилами протекали со слабым экзоэффектом. Поэтому мы полагаем, что лимитирующей стадией этих реакций является распад соединений (3а-в) в ПКХФ и альдегид. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H (300 МГц), 13C (75.5 МГц) и 31P (121.5 МГц) снимали на спектрометре 7.0 TIBM/Bruker AF 300, 1H (100 МГц) – на Tesla BS-567A, 31P (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-хлорпропилпирокатехинфосфита (36) с оксидом этилена К 19.73 г (0.08 моль) соединения (36) при температуре $+5^\circ\text{C}$ добавляли 5.28 г (0.088 моль) оксида этилена. Выдерживали 6 суток при температуре $+5^\circ\text{C}$, удаляли в вакууме легколетучие соединения. Перегонкой в глубоком вакууме получали 13.3 г (76%) 2-хлорэтилпирокатехинфосфита (5), т.кип. $66-68^\circ\text{C}$ (0.03 мм рт. ст.), $n_{\text{D}20} 1.5310$, $d_{420} 1.3051$. 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. $67-69^\circ\text{C}$ (0.03 мм рт. ст.), $n_{\text{D}20} 1.5330$, $d_{420} 1.3110$. Взаимодействие 2-метил-1-хлорпропилпирокатехинфосфита (36) с триэтилфосфитом К 18.4 г (0.11 моль) триэтилфосфита в 30 мл бензола прибавляли по каплям 23.63 г (0.096 моль) соединения (36). Через 24 часа перегонкой в вакууме выделяли 19.6 г (59%) (2-метил-1-диэтилфосфорилпропил)пирокатехинфосфита (7г), т.кип. $133-134^\circ\text{C}$ (0.02 мм рт. ст.), $n_{\text{D}20} 1.4960$, $d_{420} 1.1933$ (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 (36) с триметилфосфитом По аналогии с вышеописанным из 10.92 г (0.44 моль) интермедиата (36) и 5.45 г (0.44 моль) триметилфосфита получали 7.8 г (55%) (2-метил-1-диметилфосфорилпропил)пирокатехинфосфита (7в), т.кип. $135-137^\circ\text{C}$ (0.1 мм рт. ст.), $n_{\text{D}20} 1.5041$, $d_{420} 1.2135$ (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 (36) 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 (36). Через 24 часа перегонкой в вакууме выделяли 7.8 г (61%) 1-диметилфосфорилэтил)пирокатехинфосфита (7а), т. кип. $117-118^\circ\text{C}$ (0.1 мм рт. ст.), $n_{\text{D}20} 1.5105$, $d_{420} 1.3102$ (табл. 1). Взаимодействие интермедиата (36) с триэтилфосфитом в присутствии 4-х кратного избытка этанала По аналогии с предыдущим из 10.77 г (0.05 моль) соединения (36), 8.3 г (0.05 моль) триэтилфосфита и 8.8 г (0.2 моль) этанала получали 11.14 г (71%) 1-диэтилфосфорилэтил)пирокатехинфосфита (7б), т. кип. $124-125^\circ\text{C}$ (0.02 мм рт. ст.), $n_{\text{D}20} 1.5005$, $d_{420} 1.2425$ (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 (36) с 1,1-диэтоксиэтаном К 14.18 г (0.12 моль) ацетала добавляли 19.73 г (0.08 моль) соединения (36) при комнатной температуре. Наблюдался незначительный экзоэффект. Через 2 суток перегонкой в глубоком вакууме получали 15.49 г (71%) пирокатехин-1-этоксиэтилфосфоната (9), т. кип. 111°C (0.02 мм рт.ст.), $n_{\text{D}20} 1.5060$, $d_{420} 1.2141$ (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), d₄₂₀ I.1925{97°C (14 мм рт. ст), d₄₂₀ I.1954 [18]} [ЯМР 1Н (δ, м.д.): 1.1 т, 3JHH 7 Гц, 3Н, Ме; 3.6 квинтет, JHH = JPH = 7 Гц 2Н, СН₂; 6.7 м, 4Н, С6Н₄; 31Р: 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. С₁₁Н₁₅О₅Р. Вычислено, %: С 51.16; Н 5.81; Р 12.01