

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, окислялись в сильно разбавленном 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 этилди-хлорфосфита. 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 $\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OCHClR}_3$ № соедин $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ δ , м.д. (^1H и ^{31}P , Гц) $\delta\rho$

м.д. Н-1 Н-2 Н-3 Н-4 Н-5 Н-6 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 4а Ме 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 Ме 6.30 секстет (10.0, 5.0) 1.80 д (5.0) - - - 5.0 4г Cl Cl CCl₃ 6.52 д (11.3) - - - - 8 4д Cl Cl CHMe₂ 6.30 дт (10.0, 5.0) 1.9 м - 0.95 д - - 6.0 4е CCl₃ CH₂O 5 CCl₃ CH₂O 2 4 CHMe₂ 5.92 дд (9.0,5.0) 2.12 м - 0.99 д (6.3) 4.55 д (5.0) - - 6 4ж Cl OCHClCH₃ Ме 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 CHMe₂ 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 MeCH₂O 6 5 MeCH₂O CHMe₂ 5.85 дк, (9.0,6.3) 1.42 д (6.3) - - 4.00, 4.04 квинтет 1.2 т (7.5) - 3 4н CHMe₂ 6.12 дд (8.0,5.0) 2.05 м - 0.98 д (6.0) 7.0 м - 10.6 4о MeO 2 1 CH₃CHClO Ме 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 Ме 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 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 указаны относительно ТМС, фосфора – относительно 85%-ной НЗРО₄. 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_D20 1.4531, d₄20 1.4854. Найдено, %: С 11.92; Н 1.92; Cl 53.80; Р 15.63. С₂Н₄Cl₃O₂P. 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_D20 1.4561. Найдено, %: С 21.09; Н 3.24, Cl 47.11, Р 13.72. С₄Н₈Cl₃O₂P. 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. С₄Н₈Cl₃O₂P. 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_D20 1.4985, d₄20 1.3005. Найдено, %: С 40.86; Н 3.32; Cl 15.10; Р 13.15. С₈Н₈ClO₄P. 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_D20 1.5022, d₄20 1.2999. Найдено, %: С 45.35; Н 4.46; Cl 13.48; Р 11.45. С₁₀Н₁₂ClO₄P. 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. $C_8H_8ClO_4P$. 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.), $n_{D20} 1.5022$, $d_{420} 1.2999$. 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.), $n_{D20} 1.4529$, $d_{420} 1.4858$. 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). Аналогично, 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.), $n_{D20} 1.4312$, $d_{420} 1.1950$. 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_{D20} 1.4462, d_{420} 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_{D20} 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_{D20} 1.4373, d_{420} 1.2018.