

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 19 и 10.5 м.д. равной интенсивности. Первая фракция первой перегонки состоит из хлорфосфата (3, δ 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 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 $^\circ\text{C}$ (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) (δP 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 $^\circ\text{C}$ (0.02 мм рт. ст.), $n_{\text{D}20}$ 1.0525, d_{420} 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 $^\circ\text{C}$ 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 δP 19 и 11 м.д., соотношения 10:1, перегонкой с дефлегматором выделяли 27.1 г (73 %) хлорфосфата (3), т. кип. 83-84 $^\circ\text{C}$ (0.02 мм рт. ст.). Взаимодействие 1-хлорэтилпирокатехинфосфита (1а) с хлором. При температуре 10 $^\circ\text{C}$ 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 $^\circ\text{C}$ (0.015 мм рт. ст.), в спектре ЯМР ^{31}P которого обнаруживали два резонансных сигнала при δP 19 и 11 м.д., соотношения 1:3. Перегонкой этой фракции с дефлегматором выделяли две фракции: первая с т. кип. 80-86 $^\circ\text{C}$ (0.02 мм рт. ст.), в спектре ЯМР ^{31}P которой соотношение сигналов при δP 19 и 10 м.д. составляет 3:1 и вторая фракция с т. кип. 100-104 $^\circ\text{C}$ (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 (7a). ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.50 д, 3JHH 5.0 Гц, 3H, Me; 6.12, дк, 3JHH 5.0 Гц, 3JPH 9.0 Гц, 1H, CH; 7.0 м, 4H, C₆H₄. Взаимодействие три(1-хлорэтил)фосфита (1в) с пентахлоридом фосфора. К смеси 12.0 г (0.088 моль) PCl_3 и 0.656 г (0.0011 моль) N,N-диэтиланилина при интенсивном перемешивании и температуре 0÷-30°C медленно добавляли по каплям 17.4 г (0.396 моль) уксусного альдегида. Реакционную смесь выдерживали при температуре -10°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 50°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 450°C. Перегонкой в вакууме получали 10.1 г (47%) ди(1-хлорэтил)хлорфосфата (8), т. кип. 61-620°C (0.05 мм рт. ст.), d₄₂₀ 1.4032. Найдено, %: C 19.86; H 3.13; Cl 43.86; P 12.63. C₄H₈Cl₂O₃P. Вычислено, %: C 19.87; H 3.31; Cl 44.10; P 12.83.