

УДК 547.539 + 547.26'118 + 547.571

Р. А. Хайруллин, М. Б. Газизов, Р. Ф. Каримова,
Р. Р. Каримов, Н. Н. Газизова

РЕАКЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С ХЛОРИДАМИ P(III).

I. НОВЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ХЛОРИДАМИ P(III)

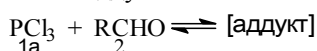
Ключевые слова: альдегиды, хлориды P(III), примесь HCl, электрофильный центр, каталитическое блокирование, органические основания, алкилвиниловые эфиры.

Разработан новый подход к исследованию взаимодействия алифатических альдегидов с электрофильными хлоридами P(III), заключающийся в удалении примеси HCl из хлорида и каталитическом блокировании электрофильного центра карбонильной группы. Для этих целей были использованы органические азотистые основания и алкилвиниловые эфиры.

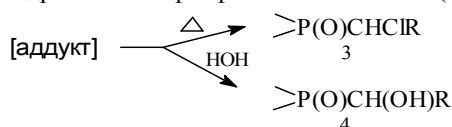
Keywords: aldehydes, P(III) chlorides, HCl admixture, electrophilic center, block-out, organic nitrogen bases, alkyl vinyl ethers.

New approach was developed to the investigation of the reactions of aliphatic aldehydes with the electrophilic P(III) chlorides. Its essence is the removal of HCl admixture from P(III) chloride, activation of aldehyde molecule and block out the electrophilic center of carbonyl group by the organic nitrogen bases and alkyl vinyl ethers.

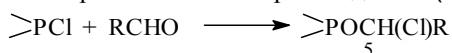
Ранее мы сообщали об использовании альдегидов в трехкомпонентных системах для синтеза новых фосфорорганических соединений [1-3]. В развитие этих работ нами начато исследование реакций альдегидов с хлоридами P(III) в присутствии соединений основного характера [4]. В химии фосфорорганических соединений одной из реакций, используемых для синтеза веществ со связью C-P(IV), является взаимодействие хлоридов P(III) (1) с альдегидами (2), впервые обнаруженное Фоссеком [5]. Он нашел, что треххлористый фосфор (1a) энергично взаимодействует с альдегидами (2) с образованием густых маслянистых продуктов присоединения, которые из-за неопределенности их строения, называли аддуктом.



Если аддукт подвергнуть пиролизу, то образуются устойчивые 1-хлоралкильные производные (3) [6-7], а его гидролиз в мягких условиях приводит к 1-гидроксиалканфосоновым кислотам (4) [8-12].

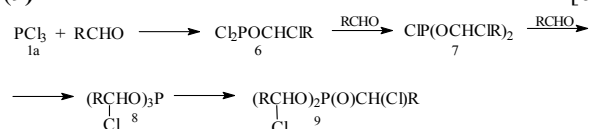


В противовес другим мнениям [13-14], Пэдж [8], Кабачник [6-7] и Аттертон с сотрудниками [9] считали, что хлорид P(III) является электрофилом и координация атома фосфора в первичном процессе сохраняется. Продуктами реакции являются 1-хлоралкоксильные производные P(III) (5)



В случае треххлористого фосфора (1a) предполагалось постепенное замещение атомов хлора на 1-хлоралкоксильную группу и образование моно- (6), ди- (7) и три(1-хлоралкил)фосфитов (8),

которые затем изомеризуются в производные P(IV) (9) [6].



Исходя из характера влияния природы заместителей у P(III) в соединениях (1) на легкость протекания реакции, было сделано заключение о том, что PCl₃ и дихлориды P(III) проявляют электрофильную [15-21], а монохлорфосфины – нуклеофильную реакционную способность [18, 22-24].

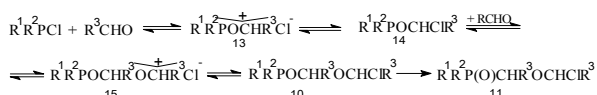
Что касается монохлорфосфитов, их реакционная способность зависит от природы углеводородных радикалов, связанных с атомами кислорода. Если радикалом является фенил(дифенилхлорфосфит) или фенилен-1,2-(пирокатехинхлорфосфит), то монохлорид P(III) проявляет электрофильную реакционную способность [25]. Если ими являются незамещенные алкильные радикалы, то монохлорфосфиты на различных стадиях реакции проявляют как нуклеофильную, так и электрофильную реакционную способность, образуя полимерные продукты [26].

Исходя из строения 1-хлор- и 1-гидроксипроизводных P(IV) (3-4) исследователи предполагали, что при образовании аддукта на каждую связь P-C1 расходуется лишь одна молекула альдегида. Однако, начиная с 70-х годов прошлого века, появляются работы, свидетельствующие о расходовании двух молекул альдегида на одну связь P-C1 [15-18, 21-23, 25]. Нуртдиновым С.Х. с сотрудниками экспериментально было показано [17, 21, 25], что в реакциях PCl₃, этил- и фенилдихлорфосфинов с алифатическими альдегидами соединения (11) составляют основной компонент аддукта. Они, види-

$$\text{X(RCHClOCHRO)POCHROCHRCI} \longrightarrow \text{X(RCHClOCHRO)P(O)CHROCHRCI}$$

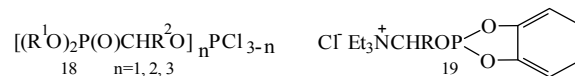
10
11, X=Et, Ph, Cl или RCHClOCHRO

Исходя из всего вышеизложенного для реакций хлоридов Р(III), проявляющих электрофильные свойства, с алифатическими альдегидами в мягких условиях (25-80°C) можно предложить следующую общую схему:

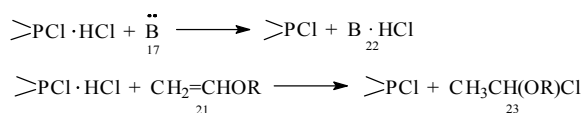


Здесь следует подчеркнуть, что каталитический эффект примеси HCl в хлоридах P(III) был обнаружен в реакциях со многими O -содержащими органическими соединениями – оксидами алкенов [27], карбоновыми кислотами [28], ацетальдами [28] и альдегидами [24]. Оказалось, что хлорид P(III) , очищенный от примеси HCl обработкой алкилвиниловыми эфирами (ABЭ), не реагирует с альдегидами и ацетальдами при 20°C . Реакция начинается лишь при введении различными способами HCl в реакционную смесь [24]. Таким образом, лишь удалением кислых примесей из хлоридов P(III) не удастся решить проблему разделения стадий присоединения первой и второй молекул альдегида к одной связи $\text{P} - \text{C}$.

(17a), используя одну молекулу соединения (2) на каждую P – Cl связь. Образуется новая связь C – X (X = P [30-31], N [32-33]), координационное число атома фосфора, первоначально связанного с хлором, не изменяется, что приводит к соединениям (18) и (19).


$$\text{Phthalate } 19 \xrightarrow[-10^\circ\text{C}]{20^\circ\text{C}} \text{Phthalate } 16 + \text{M eCHO} + \text{Et}_3\text{N} \xrightarrow{\text{P(OEt)}_3, 16} \text{Phthalate } 20 + \text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$$

При обработке хлорида Р(III) третичным амином примесь HCl превращается в соль амина (22). Обычно соединения (1) и (17) смешиваются при комнатной температуре в соотношении 1.0 : 0.10 ÷ 0.15 и хлорид Р(III) отгоняется непосредственно в реакционную колбу [35]. Соль амина (22) остается в перегонной колбе.



По другой методике хлорид P(III) и АВЭ смешиваются в соотношении 1.0 : 1.0 при температуре 10°C. Образующийся α-хлорэфир (23) и избыток АВЭ удаляются в вакууме и соединение (1) отгоняется в реакционную колбу [34]. Оказалось, что АВЭ более удобно использовать для очистки высококипящих хлоридов P(III) и они совершенно не годятся для очистки PCl₃, т.к. последний бурно реагирует с АВЭ с образованием фосфорорганических соединений со связью Р - С [37], а также вызывает их полимеризацию. Третичные амины оказались более универсальными и их можно использовать для очистки практически всех хлоридов P(III), включая РСl₃. Причем, в зависимости от температуры кипения хлорида P(III), можно применять низкокипящие (триалкиламины) или высококипящие органические основания (N,N-диалкиланилины).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ³¹P (121.5 МГц) снимали на спектрометре 7.0 T IBM/Bruker AF 300, внешний стандарт – 85 % Н₃РО₄.

Удаление примеси НСl из хлоридов P(III).

а. Обработкой третичным амином. 25.5 г (0.186 моль) коммерческого РСl₃ смешивали при комнатной температуре с 3.5 г (0.029 моль) N,N-диметиланилина, РСl₃ отгоняли непосредственно в реакционную колбу. Для этих целей могут быть использованы также другие органические основания, например, пиридин, 2,6-диметилпиридин и триэтиламин.

б. Обработкой АВЭ. К 10 г (0.06 моль) охлажденного до 10°C ПКХФ добавляли 4.13 г (0.06 моль) винилэтилового эфира (ВЭЭ). Образовавшийся α-хлорэфир и избыток ВЭЭ удаляли в вакууме. ПКХФ перегоняли в вакууме непосредственно в реакционную колбу. Можно использовать и другие АВЭ, например, винилбутиловый и винилизобутиловый эфиры.

Реакции хлоридов P(III) с альдегидами.

Взаимодействие очищенного РСl₃ с уксусным альдегидом в отсутствие катализатора. При энергичном перемешивании к 10 г (0.073 моль) РСl₃, дважды обработанного N,N-диэтиланилином, медленно по каплям добавляли 3.2 г (0.073 моль) уксусного альдегида при температуре -5°C. Повышения температуры не наблюдалось. Смесь выдерживали в течение 27 часов в морозильной камере холодильника. В спектре ЯМР ³¹P обнаруживали единственный синглетный сигнал при 220 м.д. (РСl₃).

Литература

[1] Газизов, М.Б. Реакции триалкилфосфитов с ангидридами галогензамещенных уксусных кислот / М.Б. Газизов, Л.Г. Гайсин, Р.А. Хайруллин, Г.Г. Сафина, Р.Ф. Каримова // Вестник Казанского технологического университета. – 2001. - № 1. – С. 24-26.
[2] Газизов, М.Б. Реакции триалкилфосфитов с моно- и диалкилами галогензамещенных уксусных кислот / М.Б. Газизов, Л.Г. Гайсин, Р.А. Хайруллин, Г.Г. Сафина,

Р.Ф. Каримова // Вестник Казанского технологического университета. – 2001. - № 1. – С. 27-31.
[3] Газизов, М.Б. Реакции триалкилфосфитов с моноалкилами дихлор- и трихлоруксусных кислот / М.Б. Газизов, Г.Г. Сафина, Р.А. Хайруллин, Р.М. Газизов // ЖОХ. – 2001. – Т. 71. - № 2. – С. 343-344. [4] Gazizov, M.B. Catalysis Phenomena and Intermediates in the Reaction of Phosphorus Trichloride with Aldehydes / M.B. Gazizov, R.A. Khairullin, R.F. Kadirova, E.S. Lewis, A.K. Kook // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. № 16. P. 1133-1134.
[5] Fossek, W. // Monatsh. 1884. B. 5. S. 121.
[6] Кабачник, М.И. Присоединение галоидных соединений фосфора к органическим веществам / М.И. Кабачник // Успехи химии. - 1947. - Т. 16. - С. 403-421.
[7] Кабачник, М.И. О реакции бензальдегида с треххлористым фосфором / М.И. Кабачник, С.С. Шепелева // Изв. АН СССР. - 1950. - № 1. - С. 39-46.
[8] Page, H.J. Hydroxymethylphosphinic Acids and some Homologs / H.J. Page // J. Chem. Soc. 1912. V. 101. P. 423-431.
[9] Atherton, F.R. The interaction of phosphorus trichloride and benzaldehyde in the presence of acetic anhydride / F.R. Atherton, V.M. Clark, A.R. Todd // Rec. trav. chim. 1950. V. 69. P. 295.
[10] Пудовик, А.Н. Реакции галоидангидридов кислот фосфора с непредельными соединениями / А.Н. Пудовик, В.К. Хайруллин // Успехи химии. - 1968. - Т. 37. - С. 745-785.
[11] Новикова, З.С. Взаимодействие хлорангидридов метилендифосфор(III) – содержащих кислот с альдегидами и кетонами / З.С. Новикова, И.Л. Одинец, И.Е. Луценко // ЖОХ. - 1983. - Т. 53. - С. 1673.
[12] Голованов, А.В. Реакция параформальдегида с перфторалкилдихлорфосфинами / А.В. Голованов, И.Г. Масленников, В.Б. Лебедев // ЖОХ. - 1986. - Т. 56. - № 11. - С. 2540-2542.
[13] Michaelis, A. Uber Acetonphosphorverbindungen / A. Michaelis // Chem. Ber. - 1885. - B. 18. - S. 898-910.
[14] Conant, J.B. Addition reactions of the phosphorus halides. VIII. Kinetic evidence in regard to the mechanism of the reaction / J.B. Conant, V.N. Vallingford // J. Amer. Chem. Soc. - 1924. - V. 46. - № 1. - P. 192-203.
[15] Miller, J.A. Reactions of halophosphines with Aldehydes / J.A. Miller, M.J. Nunn // Tetrahedron Lett. - 1972. - V. 38. - P. 3953-3956.
[16] Miller, J.A. Reactions of Carbonyl Compounds with Tervalent Phosphorus Reagents. Part V. Aldehydes and Phosphorus Trichloride / J.A. Miller, M.J. Nunn // J. Chem. Soc. Perkin I. - 1976. - P. 535-539.
[17] Нуртдинов, С.Х. О взаимодействии хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора с насыщенными альдегидами / С.Х. Нуртдинов, В.И. Савран, Т.В. Зыкова, Р.А. Салахутдинов, В.С. Цивунин // ЖОХ. - 1979. - Т. 49. - С. 2446-2452.
[18] Michile, J.K. Reactions of carbonyl compounds with tervalent phosphorus reagents. Part 12. Aromatic aldehydes with bromophosphines and phosphorus tri-iodide / J.K. Michile, J.A. Miller, M.J. Nunn, D.J. Stewart // J. Chem. Soc. Perkin I. - 1981. - № 6. - P. 1744-1749.
[19] Газизов, М.Б. Реакции хлоридов P(III) с карбонильными соединениями / М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, В.В. Москва // Успехи химии. - 1990. - Т. 59. - № 3. - С. 431-456.
[20] Газизов, М.Б. Реакции хлоридов с кислородсодержащими органическими реагентами / М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. орг. химия. - 1990. - Т. 15. – С. 1-94.
[21] Нуртдинов, С.Х. О взаимодействии хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора с пропионовым альдегидом и бензальдегидом / С.Х. Нуртдинов, Савран В.И.,

- Зыкова Т.В., Салахутдинов Р.А., Цивунин В.С. // Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений. Межвузовский сборник научных трудов. Ленинград: ЛТИ им. Ленсовета 1980. С. 88.
- [22] *De' Ath, N.J.* Reactions of Carbonyl Compounds with Tervalent Phosphorus Reagents. Part 10. Monochlorophosphines and Aldehydes / N.J. De' Ath, J.A. Miller, M.J. Nunn, D.J. Stewart // J. Chem. Soc. Perkin I. - 1981. - № 3. - P. 776-784.
- [23] *Шермолевич, Ю.Г.* Взаимодействие полифторированных алифатических альдегидов с хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора / Ю.Г. Шермолевич, А.В. Соловьев, Е.А. Данченко, Л.Н. Марковский // ЖОХ. - 1985. - Т. 55. - № 2. - С. 291-297.
- [24] *Газизов, М.Б.* О явлении катализа в реакциях хлоридов Р(III) с альдегидами / М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин // ЖОХ. - 1986. - Т. 56. - № 1. - С. 226-227.
- [25] *Нуртдинов, С.Х.* О взаимодействии дифенилхлорфосфита с альдегидами / С.Х. Нуртдинов, Р.Б. Султанова, Г.Г. Мухаметова, Т.В. Зыкова, Ф.Ш. Шагвалеев // ЖОХ. - 1989. - Т. 59. - № 2. - С. 344-347.
- [26] *Левин, Я.А.* Строение и механизм образования олигофосфоранов из диалкилхлорфосфитов и альдегидов / Я.А. Левин, И.П. Гозман, Е.Е. Сидорова // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1970. - № 1. - С. 173-175.
- [27] *Пудовик, А.Н.* Реакции окиси пропилена с хлорангидридами некоторых кислот / А.Н. Пудовик, Е.М. Файзуллин // ЖОХ. - 1966. - Т. 36. - № 5. - С. 798-801.
- [28] *Газизов, Т. Х.* О механизме реакции этилхлорфосфина с метакриловой кислотой / Т.Х. Газизов, А.П. Пашинкин, В.А. Харламов // ЖОХ. - 1977. - Т. - 47. - С. 1226.
- [29] *Газизов, М.Б.* О роли хлористого водорода в реакциях хлоридов трехкоординированного фосфора с ацетальми / М.Б. Газизов, И.И. Шергина, Р.А. Хайруллин, М.А. Щелкунова, Е.А. Красильникова // ЖОХ. - 1984. - Т. 54. - № 5. - С. 1204.
- [30] *Birum, G.* Patent USA 3014994 (1961); Chem. Abstr. 1962. 56.6, 11622f.
- [31] *Газизов, М.Б.* Взаимодействие треххлористого фосфора с альдегидами в присутствии триалкилфосфитов / М.Б. Газизов, В.М. Захаров, Р.А. Хайруллин, В.В. Москва // ЖОХ. - 1984. - Т. 54. - № 12. - С. 2783-2784.
- [32] *Гефтер, Е.Л.* Синтез и исследование некоторых виниловых эфиров кислот фосфора / Е.Л. Гефтер, М.И. Кабачник // Докл. АН СССР. - 1957. - Т. 114. - С. 541.
- [33] *Газизов, М.Б.* Реакции хлоридов Р(III) с альдегидами и кетонами в присутствии активаторов карбонильной группы / М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, В.В. Москва, Е.И. Савельева, Л.П. Останина, В.Г. Николаева // ЖОХ. - 1990. - Т. 60. - № 7. - С. 1766-1775.
- [34] *Газизов, М.Б.* Синтез интермедиатов реакций треххлористого фосфора с альдегидами / М.Б. Газизов, Е.С. Льюис, А.К. Коок, Р.А. Хайруллин, Р.Ф. Кадырова // ЖОХ. - 1990. - Т. 60. - № 5. - С. 1189-1191.
- [35] *Gazizov, M.B.* Catalysis Phenomena and Intermediates in the Reaction of Phosphorus Trichloride with Aldehydes / M.B. Gazizov, R.A. Khairullin, R.F. Kadirova, E.S. Lewis, A.K. Kook // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1990. - № 16. - P. 1133-1134.
- [36] *Газизов, М.Б.* Новые данные о первичных процессах и продуктах реакции пирокатехинхлорфосфита с альдегидами / М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, Р.Ф. Кадырова // ЖОХ. - 1989. - Т. 59. - № 5. - С. 1457-1459.
- [37] *Газизов, М.Б.* Реакция ацеталей с треххлористым фосфором в присутствии триэтиламина / М.Б. Газизов, В.В. Москва, Р.А. Хайруллин // ЖОХ. - 1983. - Т. 53. - № 9. - С. 2142-2143.

© **Р. А. Хайруллин** — канд. хим. наук, доц. каф. органической химии КНИТУ; **М. Б. Газизов** — д-р хим. наук, проф. той же кафедры, mukattisg@mail.ru; **Р. Ф. Каримова** — канд. хим. наук, доц. той же кафедры; **Р. Р. Каримов** — магистр той же кафедры; **Н. Н. Газизова** — канд. пед. наук, доц. каф. высшей математики КНИТУ.