

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

## РЕАКЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С ХЛОРИДАМИ P(III).

### II. СИНТЕЗ ПЕРВИЧНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ

#### В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ

*Ключевые слова:* альдегид, хлорид P(III), азотистые основания, первичный интермедиат, реакции обратимы, методы ЯМР.

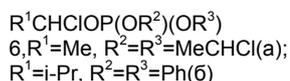
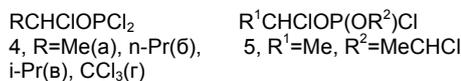
*Реакции электрофильных хлоридов P(III) с алифатическими альдегидами катализируются азотистыми основаниями. Синтезированы три типа первичных интермедиатов с ближайшим окружением P(III): O<sub>2</sub>PCl, OPCl<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>P. Реакции обратимы и при нагревании первичные интермедиаты распадаются в альдегид и хлорид P(III).*

*Keywords:* aldehyde, P(III) chlorides, nitrogen bases, primary intermediate, the reactions are reversible, NMR methods.

*The reactions of electrophilic P(III) chlorides with aliphatic aldehydes are catalized by organic nitrogen bases. The primary intermediates were synthesized with an environment of P(III): OPCl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>PCl and O<sub>3</sub>P. The reactions are reversible and at heating the intermediates decompose into aldehyde and P(III) chloride.*

Ранее мы сообщали об использовании альдегидов в трехкомпонентных системах для синтеза новых фосфорорганических соединений [2-4]. Нами были опубликованы также предварительные данные о синтезе некоторых первичных интермедиатов реакции альдегидов с хлоридами P(III)[5-6].

Нами были синтезированы первичные интермедиаты, которые по ближайшему окружению P(III) (OPCl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>PCl и O<sub>3</sub>P) были разделены на три типа:

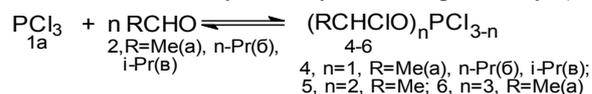


Хлориды P(III) (1) очищались от примеси HCl обработкой органическим основанием (3) и перегонялись непосредственно в реакционную колбу.

С целью синтеза интермедиата (4а), РС1<sub>3</sub>(1а), очищенный от примеси HCl, вводился во взаимодействие с альдегидами. Однако при этом образование новых фосфорсодержащих продуктов не наблюдалось. В спектре ЯМР <sup>31</sup>P реакционной массы наблюдался единственный резонансный сигнал при δ<sub>P</sub>220 м.д., соответствующий атому фосфора в соединении (1а).

При проведении реакции между соединениями (1а) и (2) в присутствии каталитических количеств третичного амина (3) результат взаимодействия кардинально зависел от порядка смешения реагентов. При добавлении 3-4 капель РС1<sub>3</sub> к смеси альдегида и амина происходила бурная полимеризация соединения (2), а образование фосфорсодержащего органического продукта не происходило. Добавление остального количества РС1<sub>3</sub>, не вызывало повышения температуры. После удаления в вакууме РС1<sub>3</sub>, с хорошим выходом был получен паральдегид (7а).

При медленном добавлении альдегида к смеси РС1<sub>3</sub> с каталитическим количеством третичного амина (3) – триэтиламина, N,N-диметил- и -диэтиланилинов, пиридина, 2,6-диметилпиридина, наблюдался очень сильный экзотермический процесс. Через 2 часа после смешения реагентов в спектре ЯМР <sup>31</sup>P реакционной смеси наблюдались три резонансных сигнала, два последних из которых имели очень близкие химические сдвиги: δ 220 и 178.1, 177.8 (соотношение 3:1) м.д.. Сигналы при δ<sub>P</sub>178.1 и 177.8 м.д. соответствуют окружению фосфора (OPCl<sub>2</sub>) в алкилдихлорфосфитах [7-8]. Поэтому было принято, что оба последних сигнала относятся к одному и тому же интермедиату (4а).



Из интегральных интенсивностей сигналов следует, что соотношение РС1<sub>3</sub>: (4а) через 6 часов после смешения реагентов составляет 1.4:1.0 и в дальнейшем практически не изменяется. Согласно данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H реакционной смеси через 5 часов вещества (2а), (7а) и (4а) находятся в соотношении 1:9:40.

После удаления РС1<sub>3</sub> и незначительной примеси уксусного альдегида в вакууме водоструйного насоса остаток подвергали перегонке в более глубоком вакууме из колбы Арбузова или из колбы, снабжённой дефлегматором длиной 10 - 15см. Получалась смесь, состоящая из соединений (4а) и (7а) в соотношении 5:1. В спектре ЯМР <sup>31</sup>P обнаруживались сигналы с δ<sub>P</sub> 178.1 и 177.8 м.д., соответствующие только атому фосфора в интермедиате (4а). В её спектре ЯМР <sup>13</sup>C наблюдались резонансные сигналы (δ, м.д.): 19.89 с, Me; 97.5 с, CH (7а) и 24.88 с, Me; 86.06 д, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> 10.6 Гц, CH (4а).

Для успешного синтеза соединений (4а-в) лучшим соотношением исходных реагентов РС1<sub>3</sub>, альдегида и третичного амина является 1:1:0.03-0,05. Альдегид медленно прибавляют по каплям к интенсивно перемешиваемой смеси очищенного РС1<sub>3</sub> и амина при

-5 ÷ 0 °С. Соединения (4б-в) выделены в индивидуальном виде вакуум-перегонкой. Они устойчивы и при комнатной температуре, в запаянной ампуле хранятся в течение нескольких месяцев. Строение интермедиатов (4б-в) было подтверждено их пол-

ным элементным анализом, спектрами ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  (табл. 1) и химическими превращениями.

Таблица 1 - Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  первичных интермедиатов  $\text{R}^1\text{R}^2\text{POCHClR}^3$

| № Соед. | R <sup>1</sup>       | R <sup>2</sup>       | R <sup>3</sup>                    | m <sub>E</sub>                        | δ, м.д. ( <sup>n</sup> J <sub>HH</sub> , <sup>n</sup> J <sub>PH</sub> и <sup>n</sup> J <sub>PC</sub> , Гц) |   |  |   |                    | δ <sub>P</sub> , м.д.      |
|---------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--|---|--|---|--------------------|----------------------------|
|         |                      |                      |                                   |                                       | Э-1  | Э-2   | Э-3  | Э-4   | Э-5                |                            |
| 4а      | Cl                   | Cl                   | CH <sub>3</sub>                   | <sup>1</sup> H<br><br><sup>13</sup> C | -  | 6.38 дк<br>(5.6,<br>13.9)<br>86.06<br>(д)<br>(10.6) | 1.81 д                                       | -   | -                  | 178.1<br>177.7             |
| 4б      | Cl                   | Cl                   | n-Pr                              | <sup>1</sup> H                        | -  | 6.35 дт<br>(6.5,<br>15.0)                           | 2.1 дт<br>(6.5,7.<br>5)                      | 1.55<br>секстет<br>(7.5,7.5)                      | 0,94<br>т<br>(7.5) | 180.42<br>180.83           |
| 4в      | Cl                   | Cl                   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | <sup>1</sup> H<br><br><sup>13</sup> C | -  | 6.13 дд<br>(3.8,<br>6.7)<br>94.4 д<br>(10.0)        | 2.2<br>гептет<br>(3.8,<br>6.7)<br>36.87<br>с | 1.06 д,<br>1.08 д<br>(6.7)<br>17.27 с,<br>16.63 с | -                  | 179.61<br>179.24           |
| 4г      | Cl                   | Cl                   | CCl <sub>3</sub>                  | <sup>1</sup> H                        | -  | 6.33 д<br>(11.5)                                    | -  | -   | -                  | 184                        |
| 5а      | Cl                   | OCHClCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                   | <sup>1</sup> H<br><br><sup>13</sup> C | -  | 6.14 м<br><br>84.66 д,<br>84.56<br>(д) (8.2)        | 1.83 д<br>(6.4)<br>27.66<br>с,<br>27.51<br>с | -   | -                  | 166.32<br>162.97<br>162.43 |
| 6а      | OCHClCH <sub>3</sub> | OCHClCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                   | <sup>1</sup> H<br><br><sup>13</sup> C | -  | 6.14 м<br><br>84.11-<br>84.5 м                      | 1.81 д<br>(5.6)<br>27.56-<br>27.77<br>(м)    | -   | -                  | 145.85<br>138.82           |
| 6б      | PhO                  | PhO                  | HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | <sup>1</sup> H                        | 7.1<br>м   | 5.6 дд<br>(4.5,9.0)                                 | 1.93 д<br>гептет<br>(4.5,<br>6.5)            | 0.9 д<br>(6.5)                                    | -                  | 138.0<br>141.0             |

Когда количество альдегида, вводимого в реакцию, увеличивали, то происходило дальнейшее замещение атома хлора у PCl<sub>3</sub>. Так, при проведении реакции PCl<sub>3</sub> с уксусным альдегидом в присутствии 2,6-диметилпиридина в соотношении 1:2:0.01, в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной массы, через 26 часов после смешения реагентов (-5°С), наблюдались три набора резонансных сигналов: 220.0 и 178.1, 177.8 (соотношение последних 3:1) и 163.3, 162.95, 162.43 (соотношение 3:2:1) м.д.. Первые два набора сигналов, как было показано выше, относятся к атомам фосфора PCl<sub>3</sub> и интермедиата (4а). Третий набор сигналов, по значению химических сдвигов, соответствует окружению фосфора O<sub>2</sub>C1P(III), т.е. атому фосфора в диалкилхлорфосфитах [7-8]. Поэтому эти три сигнала были отнесены к атому фосфора в интермедиате (5). Интегриро-

вание площадей сигналов свидетельствует о том, что соотношение PCl<sub>3</sub>: (4а): (5) в смеси приблизительно составляет 1:8:11. При осторожном отсасывании легколетучих продуктов в ловушку с жидким азотом при комнатной температуре при остаточном давлении 0.02 мм.рт.ст., в колбе остаётся остаток, в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  которого обнаруживается практически лишь набор сигналов, соответствующий соединению (5). В его спектре ЯМР  $^1\text{H}$  протоны метилов проявляются в виде дублета с δ 1.83 м.д., J<sub>HH</sub> 6.4 Гц, а протоны метиновых групп дают мультиплет сигналов при δ 6.14 м.д., причем он сдвинут в область более сильных полей по сравнению с метиновым протоном в интермедиате (4а, δ 6.38 м.д.). В его спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  обнаруживаются два синглета в сильном поле (δ<sub>C</sub> 27.66 и 27.51 м.д.), относящиеся к неэквивалентным атомам угле-

рода двух метильных групп и два дублета в слабом поле с разными константами расщепления от фосфора ( $\delta$  84.66, д,  $^2J_{PC}$  8.2 Гц,  $\delta$  84.56, д,  $^2J_{PC}$  5.3 Гц), соответствующие метиновым углеродам. Строение интермедиата (5) подтверждается также удовлетворительным элементным анализом и окислением его в соответствующий фосфат. Смесь, собранная в ловушке с азотом, по данным ЯМР спектров состоит из  $PCl_3$ , тримера (7) и интермедиата (4а).

При попытке перегнать в вакууме вещество (5) постепенно разлагается и в перегонной колбе практически ничего не остаётся. Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{31}P$  (снятые при  $-10^\circ C$ ) продуктов распада, собранных в ловушку с жидким азотом, свидетельствуют о том, что ими являются соединения (1а), (2а) и (4а). Специальным опытом было показано, что при длительном нагревании в вакууме до  $100^\circ C$  интермедиат (4а) также полностью распадется на  $PCl_3$  и альдегид.

При дальнейшем увеличении количества альдегида замещение атомов хлора у P(III) становится не селективным и образуется смесь продуктов различной степени замещения атомов хлора на 1-хлорэтоксильную группу. Так, при проведении реакции при температуре  $-5^\circ C$  между соединениями (1а), (2а) и (3) в соотношении 1:4:0.02 в спектре ЯМР  $^{31}P$  реакционной смеси, снятом через 24 часа после смешения реагентов, кроме сигналов от ядер фосфора в соединениях (4а) и (5), обнаруживаются еще два новых сигнала при  $\delta_r$  146.9 и 138.7 м.д. (соотношение 1:5). По значениям химических сдвигов они соответствуют окружению фосфора  $O_3P(III)$ , т.е. атому фосфора в триалкилфосфитах [7-8]. Поэтому они были отнесены к атому фосфора ещё в одном интермедиате (6а), т.е. в три(1-хлорэтил)фосфите. Соотношение соединений (4а), (5) и (6а) в смеси составляет 1:9:14, т.е. по содержанию интермедиат (6а) является основным компонентом смеси.

В спектре ЯМР  $^1H$  смеси новый дублетный сигнал с  $\delta$  1.81 м.д.,  $J_{HH}$  5.6 Гц был отнесён к протонам метильных групп, а метиновые протоны дали общий мультиплет с метиновыми протонами интермедиата (5), т.е. при  $\delta$  6.11 м.д. В спектре ЯМР  $^{13}C$  смеси обнаружены новые поглощения – мультиплеты в двух областях:  $\delta$  27.58 - 27.77 и  $\delta$  84.11 - 84.52 м.д., которые были отнесены к метильным и метиновым углеродам соединения (6а), соответственно.

При попытке перегнать в вакууме смесь довольно быстро разлагается в интермедиат (4а),  $PCl_3$  и уксусный альдегид. Здесь следует подчеркнуть, что предполагаемая ранее [9-10] изомеризация соединения (6а) в производное P(IV) не реализуется и при нагревании оно распадается на исходные продукты.

Таким образом, взаимодействием  $PCl_3$  с альдегидами в присутствии каталитических количеств третичного амина впервые были синтезированы три типа первичных интермедиатов (4а), (5) и (6а), которые отличаются друг от друга степенью замещения атомов хлора в  $PCl_3$  на 1-хлоралкоксильную группу. Образование интерме-

диатов (4-6) является обратимым процессом. Накопление у P(III) 1-хлоралкоксильных групп снижает их устойчивость: интермедиаты (5) и (6а) существуют лишь на холоду; при комнатной температуре и выше и удалении продуктов распада в вакууме они полностью превращаются в исходные соединения; интермедиаты (4а-в) перегоняются в вакууме, длительное время хранятся в запаянной ампуле и разлагаются лишь при длительном нагревании в вакууме.

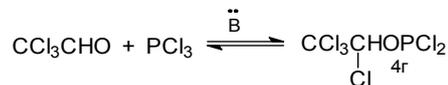
Дифенилхлорфосфит(16) реагирует с изомаляльным альдегидом аналогично



По данным ЯМР  $^{31}P$  после установления равновесия соотношение соединений (6б,  $\delta_r$  130 м.д.) и (16,  $\delta_r$  156 м.д.) составляло 10:1. Для подтверждения строения интермедиата из реакционной массы на холоду быстро удалялся альдегид в глубоком вакууме и снимался ЯМР  $^1H$  спектр остатка (табл.).

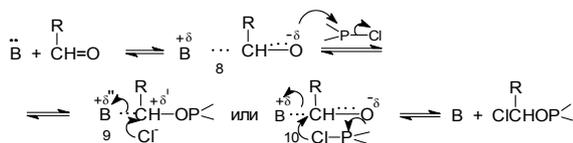
Особо хотелось бы отметить реакцию хлоридов P(III) с хлоралем – с альдегидом, у которого под влиянием трех электроноакцепторных атомов хлора карбонильный кислород обладает пониженной нуклеофильностью. Общеизвестно, что хлориды P(III), проявляющие электрофильную реакционную способность в условиях кислотного катализа с хлоралем не реагируют [11].

Мы предположили, что активированная третичным амином молекула хлорала будет реагировать хотя бы с таким сильным электрофилом, как  $PCl_3$ . Действительно, в довольно мягких условиях ( $0 \div -5^\circ C$ ) хлораль реагирует с  $PCl_3$  в присутствии каталитических количеств третичного амина (1:1:0.03) с образованием первичного интермедиата (4г).



Через 5 часов после смешения реагентов в спектре ЯМР  $^{31}P$  реакционной смеси наблюдались три резонансных сигнала 220, 184 и 164 м.д. (соотношение 1:8:1). Интермедиат (4г) оказался главным продуктом реакции, атому фосфора которого соответствует  $\delta_r$  184 м.д. В спектре ЯМР  $^1H$  практически наблюдался единственный дублет с  $\delta$  6.33 м.д.,  $J_{PH}$  11.25 Гц, соответствующий метиновому протону. Другие хлориды P(III), проявляющие электрофильную реакционную способность, в аналогичных условиях не показывали признаков взаимодействия с хлоралем.

Механизм катализа третичными аминами реакций хлоридов P(III) с альдегидами специально нами не изучался. Однако можно предположить, что в результате мягкого взаимодействия амина с карбонильным углеродом, увеличиваются нуклеофильные свойства карбонильного атома кислорода, активируется карбонильная группа и, одновременно, закрывается ее электрофильный центр от присоединения второй молекулы альдегида. Активированная амином (В:) молекула альдегида (8) взаимодействует с хлоридом P(III) с разделением заряда (9) или через синхронный циклический перенос электронов (10), образуется первичный интермедиат и регенерируется катализатор.



### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц) и  $^{31}\text{P}$  (121.5 МГц) снимали на спектрометре 7.0 TBM/Bruker AF 300,  $^1\text{H}$  (100 МГц) – на Tesla BS-567A,  $^{31}\text{P}$  (162 МГц) – на Bruker MSL-400. Химические сдвиги ядер водорода и углерода указаны относительно ТМС, фосфора – относительно 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

*Взаимодействие  $\text{PCl}_3$  с альдегидами в присутствии органических азотистых оснований.*

*а. Добавление треххлористого фосфора к альдегиду.*

При интенсивном перемешивании при  $-5 \pm 0^\circ\text{C}$  к смеси 7.26 г (0.165 моль) уксусного альдегида и 0.246 г (0.0017 моль) N,N-диэтиланилина добавляли по каплям 7.55 г (0.055 моль)  $\text{PCl}_3$ . От первых трех капель  $\text{PCl}_3$  наблюдался сильный экзотермический эффект и температура смеси повышалась до  $25^\circ\text{C}$ . При добавлении остального количества  $\text{PCl}_3$  при  $0^\circ\text{C}$  повышение температуры не наблюдалось. ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 220 ( $\text{PCl}_3$ ); ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 1.29 д,  $^3J_{\text{HH}}$  5.1 Гц, 3H, Me; 4.94 к,  $^3J_{\text{HH}}$  5.1 Гц, 1H, CH; ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 19.89 с, Me; 97.5 с, CH (паральдегид).  $\text{PCl}_3$  удаляли в вакууме (120 мм рт. ст.), и перегонкой выделяли 4.1 г паральдегида.

*б. Добавление альдегида к  $\text{PCl}_3$  в присутствии амина.*

*2-Метил-1-хлорпропилдихлорфосфит (4в).*

*а.* К смеси 10 г (0.073 моль)  $\text{PCl}_3$  и 0.139 г (0.0036 моль) 2,6-диметилпиридина по каплям добавляли 5.26 г (0.073 моль) изомасляного альдегида. Выдерживали в течение 18 часов, разбавляли 15 мл абс. гексана. Отфильтровали незначительное количество осадка. Удаляли растворитель и перегоняли в глубоком вакууме. Получали 8.17 г (53%) продукта (4в), т. кип.  $30^\circ\text{C}$  (0.01 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.3029. Найдено, %: C 22.74; H 3.81; Cl 50.51; P 14.65.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_3\text{OP}$ . Вычислено, %: C 22.91; H 3.82; Cl 50.83; P 14.79. Данные спектров ЯМР представлены в таблице.

*б.* Реакцию проводили аналогично предыдущему опыту из тех же количеств исходных веществ. Реакционную смесь не разбавляли растворителем, а непосредственно перегоняли в вакууме. Выделяли 8.1 г (53 %) вещества (4 в).

*1-хлорбутилдихлорфосфит (4б).* Аналогично вышеописанному из 19.53 г (0.142 моль)  $\text{PCl}_3$ , 0.42 г (0.0028 моль) N,N-диэтиланилина и 10.24 г (0.142 моль) масляного альдегида выделяли 16.04 г (54%) продукта (4б), т. кип.  $30-32^\circ\text{C}$  (0.02 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4821,  $d_4^{20}$  1.2897. Найдено, %: C 23.13; H 4.02; Cl 50.67; P 14.60.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_3\text{OP}$ . Вычислено, %: C 22.91; H 3.82; Cl 50.83; P 14.29. Данные спектров ЯМР приведены в таблице.

*1-хлорэтилдихлорфосфит (4а).* Перегонка в вакууме реакционной смеси, полученной из 18.36 г (0.134 моль)  $\text{PCl}_3$ , 0.4 г (0.0027 моль) N,N-

диэтиланилина и 5.9 г (0.134 моль) этанала, дала 12.8 г смеси продукта (4а) и паральдегида (7) (3:1 согласно ЯМР  $^1\text{H}$ ). Данные спектров ЯМР представлены в таблице. 3 г Этой смеси нагревали при  $20-90^\circ\text{C}$  в вакууме и летучие продукты собирали в ловушке с жидким азотом. ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  для конденсата из ловушки ( $\delta$ , м.д.): 2.1 д, 9.7 к (2а); 1.29 д, 4.94 к (7); 220 ( $\text{PCl}_3$ ).

*Ди(1-хлорэтил)хлорфосфит (5).* При температуре  $-5^\circ\text{C}$  к смеси 9.33 г (0.068 моль)  $\text{PCl}_3$  и 0.025 г (0.0017 моль) N,N-диэтиланилина добавляли по каплям 5.52 г (0.1256 моль) уксусного альдегида. После 26 часовой выдержки реакционной смеси при температуре  $-5^\circ\text{C}$  снимали её спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  и отсасывали легколетучие соединения в глубоком вакууме в ловушку с азотом. По спектрам ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (таблица) остаток представлял собой достаточно чистый продукт (5). Найдено, %: Cl 47.85; P 13.34.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_3\text{O}_2\text{P}$ . Вычислено, %: Cl 47.23; P 13.74.

3 г Неочищенного соединения (5) постепенно нагревали до  $70^\circ\text{C}$  при остаточном давлении 0.01 мм рт. ст. Постепенно остаточное давление выросло до 0.1 мм рт. ст. и в перегонной колбе практически ничего не осталось. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  легколетучих соединений, собранных в ловушку с жидким азотом и снятом при  $-10^\circ\text{C}$ , обнаруживали сигналы с  $\delta$ р 220 и 178.1, 177.9 м.д., соответствующие атомам фосфора в  $\text{PCl}_3$  и соединении (4а). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  обнаруживали сигналы, соответствующие уксусному альдегиду ( $\delta$  2.1 м.д., д,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ;  $\delta$  9.7 м.д., к, C(O)H), продукту (4а) ( $\delta$  1.81 м.д., дд,  $\text{CH}_2$ ;  $\delta$  6.38 м.д., д.к., PCH) и слабые сигналы от протонов тримера.

*Три(1-хлорэтил)фосфит (6а).* При интенсивном перемешивании и при  $-5 \pm 0^\circ\text{C}$  к смеси 12.12 г (0.088 моль)  $\text{PCl}_3$  и 0.43 г (0.0044 моль) 2,6-диметилпиридина добавляли по каплям 15.51 г (0.352 моль) уксусного альдегида. После 24 часов стояния при  $-5^\circ\text{C}$  снимали спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  реакционной массы при этой же температуре (таблица). В глубоком вакууме 3 г неочищенного продукта медленно нагревали, постепенно повышая температуру от  $23^\circ\text{C}$  до  $80^\circ\text{C}$ . Летучие продукты собирали в ловушку с жидким азотом. Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  смеси из ловушки ( $\delta$ , м.д.): 220 ( $\text{PCl}_3$ ), 178.1, 177.8 (4а);  $^1\text{H}$ : 2.1 д,  $J_{\text{HH}}$  3 Гц, MeCO; 9.7 к,  $^3J_{\text{HH}}$  3 Гц, CH (2а); 1.29 д,  $^3J_{\text{HH}}$  5.1 Гц, Me; 4.9 к,  $^3J_{\text{HH}}$  5.1 Гц, CH (паральдегид); 1.81 д,  $J_{\text{HH}}$  5.6 Гц, Me; 6.38 дк,  $^3J_{\text{HH}}$  5.6 Гц,  $^2J_{\text{PH}}$  13.0 Гц, CH (4а).

*1,2,2-тетрахлорэтилдихлорфосфит (4г).* К смеси 16.2 г (0.118 моль)  $\text{PCl}_3$  и 0.35 г (0.0024 моль) N,N-диэтиланилина добавляли по каплям 17.38 г (0.118 моль) хлорала при температуре  $-5^\circ\text{C}$ . Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа при этой температуре. Данные спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  неочищенного продукта (4г) после удаления легколетучих компонентов в вакууме представлены в таблице.

*2-метил 1-хлорпропилдифенилфосфит (6б).* К смеси 6.45 г (0.026 моль) дифенилхлорфосфита и 0.053 г (0.00052 моль) триэтиламина добавляли по каплям 1.87 г (0.026 моль) изомасляного альдегида

при температуре  $0 \pm 1^\circ\text{C}$ . Выдерживали четверо суток при комнатной температуре. Отфильтровали незначительный осадок. Удаляли легколетучие соединения в глубоком вакууме. В спектре ЯМР<sup>31</sup>P реакционной смеси обнаружили два резонансных сигнала при  $\delta_{\text{P}}$  130 и 156 м.д, соотношения 10:1 (таблица).

### Литература

- [1] Хайруллин, Р.А. Реакции алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). I. Новый подход к исследованию взаимодействия алифатических альдегидов с электрофильными хлоридами Р(III). / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Р.Ф. Каримова, Р.Р. Каримов, Н.Н. Газизова. // Вестник КГТУ. – в печати.
- [2] 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.
- [3] Газизов, М.Б. Реакции триалкилфосфитов с моно- и диацилаллами 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.
- [4] Газизов, М.Б. Реакции триалкилфосфитов с моноацилаллами дихлор- и трихлоруксусных кислот / М.Б. Газизов, Г.Г. Сафина, Р.А. Хайруллин, Р.М. Газизов // ЖОХ. – 2001. – Т. 71. - № 2. – С. 343-344.
- [5] 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.
- [6] Газизов, М.Б. Синтез интермедиатов реакций треххлористого фосфора с альдегидами / М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, Р.Ф. Каримова, Э.С. Льюис, А.М. Кук // ЖОХ. – 1990. - Т. 6. - № 5. - С. 1189-1191.
- [7] Нифантьев, Е.Е. ЯМР <sup>31</sup>P спектроскопия / Е.Е. Нифантьев, Л.К. Васянина. - М.: МГПИ, 1986. - 148 с.
- [8] Mark, V. P<sup>31</sup> Nuclear Magnetic Resonance / V. Mark, C. H. Dungan, M.M. Crutchfield., J.R. Wan-Wazer. // John Wiley Sons. Inc. USA. – 1967. - Vol. 5. - Chapter 4. - P. 227-457.
- [9] Кабачник, М.И. Присоединение галоидных соединений фосфора к органическим веществам / М.И. Кабачник // Успехи химии. - 1947. - Т. 16. - С. 403-442.
- [10] Кабачник, М.И. О реакции альдегидов с галоидными соединениями трехвалентного фосфора / М.И. Кабачник, В.С. Шелепова // ДАН СССР. - 1950. - Т. 75. - № 2. - С. 219-222.
- [11] Газизов М.Б. Реакции хлоридов трехвалентного фосфора с кислородсодержащими реагентами, / М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин // Итоги науки и техники. ВИНТИ. - Сер. орг. химия. - 1990. - Т. 15. -94 с.

© 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; Т. Н. Качалова – канд. хим. наук, доц. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ; Р. Р. Каримов – магистр КНИТУ.