

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 трёххлористый фосфор (1а) 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-гидроксиалканфосфоновым 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 I-хлоралкоксильные производные P(III) (5). В случае треххлористого фосфора (1а) 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 PCl_3 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 I-хлор- и I-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 PCl_3 , этил- и фенилдихлорфосфинов с алифатическими альдегидами соединения (11) составляют основной компонент аддукта. Они, видимо, образуются в результате изомеризации промежуточных веществ с P(III) (10). Однако соединения (11) содержат лабильный фрагмент $P(O)OCHROCHRCI$. Они действием PCl_5 были превращены в устойчивые хлориды P(IV) (12), которые были

выделены в индивидуальном виде: $\text{Et}(\text{Cl})\text{P}(\text{O})\text{CHROCHRCI}$ (12a), $\text{Ph}(\text{Cl})\text{P}(\text{O})\text{CHROCHRCI}$ (12б) и $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CHROCHRCI}$ (12в). Исходя из всего вышеизложенного для реакций хлоридов P(III), проявляющих электрофильные свойства, с алифатическими альдегидами в мягких условиях (25-80°C) можно предложить следующую общую схему: Нуклеофильная атака кислорода карбонильной группы на электрофильный P(III) приводит к ионной паре (13), которая превращается в продукт присоединения хлорида P(III) к одной молекуле альдегида или замещения атома хлора у P(III) на 1-хлоралкоксийную группу (14). Структура (14) представляет первичный интермедиат этой реакции. Он присоединяет следующую молекулу альдегида, образуя новую ионную пару (15) с двумя фрагментами альдегида, а затем превращается в соединение (10), содержащее 1-(1-хлоралкоксий)алкоксийную группу у P(III). Продукт (10) представляет собой вторичный интермедиат реакции. При достаточной нуклеофильности P(III) он изомеризуется в производное P(IV) (11). Хотя структура первичных интермедиатов (14) считалась общепризнанной [11-16], их не удавалось, не только выделить, но и зафиксировать спектральными методами. Сложилось мнение о том, что вторая молекула альдегида в присутствии кислых примесей присоединяется с очень большой скоростью и интермедиаты (14) вряд ли когда-либо удастся синтезировать. Поэтому нужно было разработать совершенно новый подход к изучению этих реакций с целью разделения стадий присоединения первой и второй молекул альдегида к одной связи P-Cl. 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 (АВЭ), 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 P – Cl. Мы также знали, что хлориды P(III), в частности пирокатехинхлорфосфит (ПХХФ) (16), реагирует с альдегидами, активированными такими нуклеофилами, как триалкилфосфиты (16) и триэтиламин (17а), 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). Мы предположили, что нуклеофилы (16) и (17а) не только активируют карбонильную группу, но также и закрывают электрофильный центр от присоединения второй молекулы альдегида. Мы также нашли [33-34], что реакция с использованием триэтиламина обратима: в мягких условиях (- 10 °C) соль (19) довольно устойчива и по мере образования выпадает в осадок. При 20 °C разложение её

становится заметным, особенно при непрерывном удалении продуктов распада из сферы реакции. Так, если соль (19) в течение 30 дней находится в контакте с избытком триэтилфосфита, то образуется дифосфорсодержащее соединение (20) по реакции Бирума. В работе [32] сообщается, что соль (19) при нагревании в вакууме трансформируется в винилпирокатехинфосфит. Однако не уточняется температура нагрева. Нами же было найдено, что при нагревании при 110-120°C в вакууме соль (19) полностью разлагается на исходные соединения и с хорошим выходом получается исходный хлорид (16). Учитывая обратимость реакции в случае амина (17а), мы предположили, что использование его относительно малых концентраций позволит синтезировать первичные интермедиаты (14). Поэтому суть разработанного нами подхода заключается в удалении кислых примесей из хлорида P(III) и в каталитическом блокировании электрофильного центра карбонильной группы. Предварительные результаты нами были опубликованы ранее [34-36]. Цель достигается использованием соединений, проявляющих основные и нуклеофильные свойства. В качестве их применяли третичные амины (17) и АВЭ (21). Нами разработаны три способа синтеза первичных интермедиатов: с использованием третичных аминов (метод 1), АВЭ (метод 2) и трансформацией одного первичного интермедиата в другой (метод 3). При обработке хлорида P(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 P(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 P - C [37], а также вызывает их полимеризацию. Третичные амины оказались более универсальными и их можно использовать для очистки практически всех хлоридов P(III), включая PCl₃. 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 % H₃PO₄. Удаление примеси HCl из хлоридов P(III).

а. Обработкой третичным амином. 25.5 г (0.186 моль) коммерческого PCl₃ смешивали при комнатной температуре с 3.5 г (0.029 моль) N,N-диметиланилина, PCl₃ 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 PCl_3 с уксусным альдегидом в отсутствии катализатора. При энергичном перемешивании к 10 г (0.073 моль) PCl_3 , 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 ^{31}P обнаруживали единственный синглетный сигнал при 220 м.д. (PCl_3).