

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_2 , O_2PCl и O_3P) были разделены на три типа: RCHClOPCl_2 $\text{R}_1\text{CHClOP(OR}_2\text{)Cl}$ 4, $\text{R=Me(a), n-Pr(б), 5, R}_1\text{=Me, R}_2\text{=MeCHCl i-Pr(в), CCl}_3\text{(г)}$ $\text{R}_1\text{CHClOP(OR}_2\text{)(OR}_3\text{)}$ 6, $\text{R}_1\text{=Me, R}_2\text{=R}_3\text{=MeCHCl(a); R}_1\text{=i-Pr, R}_2\text{=R}_3\text{=Ph(б)}$ Хлориды P(III) (1) очищались от примеси HCl обработкой органическим основанием (3) и перегонялись непосредственно в реакционную колбу. С целью синтеза интермедиата (4а), PCl_3 (1а), очищенный от примеси HCl, вводился во взаимодействие с альдегидами. Однако при этом образование новых фосфорсодержащих продуктов не наблюдалось. В спектре ЯМР ^{31}P реакционной массы наблюдался единственный резонансный сигнал при $\delta\text{P}220$ 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 PCl_3 к смеси альдегида и амина происходила бурная полимеризация соединения (2), а образование фосфорсодержащего органического продукта не происходило. Добавление остального количества PCl_3 , не вызывало повышения температуры. После удаления в вакууме PCl_3 , с хорошим выходом был получен паральдегид (7а). При медленном добавлении альдегида к смеси PCl_3 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 ^{31}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 $\delta\text{P}178.1$ и 177.8 м.д. соответствуют окружению фосфора (OPCl_2) 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 PCl_3 : (4а) через 6 часов после смешения реагентов составляет 1.4:1.0 и в дальнейшем практически не изменяется. Согласно данным спектров ЯМР ^1H реакционной смеси через 5 часов вещества (2а), (7а) и (4а) находятся в соотношении 1:9:40. После удаления PCl_3 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 ^{31}P обнаруживались сигналы с δP 178.1 и 177.8 м.д., соответствующие только атому фосфора в интермедиате (4а).

В её спектре ЯМР ^{13}C наблюдались резонансные сигналы (δ , м.д.): 19.89 с, Me; 97.5 с, CH (7a) и 24.88 с, Me; 86.06 д, ^2JPC 10.6 Гц, CH (4a). Для успешного синтеза соединений (4a-в) лучшим соотношением исходных реагентов PCl_3 , альдегида и третичного амина является 1:1:0.03-0,05. Альдегид медленно прибавляют по каплям к интенсивно перемешиваемой смеси очищенного PCl_3 и амина при $-5 \div 0$ оС. 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 полным элементным анализом, спектрами ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P (табл. 1) и химическими превращениями. Таблица 1 - Данные спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P первичных интермедиатов $\text{R}_1\text{R}_2\text{POCHClR}_3$ № Соед. R_1 R_2 R_3 мЕ δ , м.д. (^1H , ^1JPH и ^1JPC , Гц) δP , м.д. Э-1 Э-2 Э-3 Э-4 Э-5

№ Соед.	R_1	R_2	R_3	мЕ	δ , м.д. (^1H , ^1JPH и ^1JPC , Гц)	δP , м.д.	Э-1	Э-2	Э-3	Э-4	Э-5											
4a	Cl	Cl	CH ₃	^1H 13C - 6.38 дк (5.6, 13.9) 86.06 (д) (10.6) 1.81 д - - 178.1 177.7 46	Cl	Cl	n-Pr	^1H - 6.35 дт (6.5, 15.0) 2.1 дт (6.5, 7.5) 1.55 секстет (7.5, 7.5) 0,94 т (7.5) 180.42 180.83	4в	Cl	Cl											
	CH(CH ₃) ₂	^1H 13C - 6.13 дд (3.8, 6.7) 94.4 д (10.0) 2.2 гептет (3.8, 6.7) 36.87 с 1.06 д, 1.08 д (6.7) 17.27 с, 16.63 с - 179.61 179.24	4г	Cl	Cl	CCl ₃	^1H - 6.33 д (11.5) - - - 184	5a	Cl	OCHClCH ₃	CH ₃	^1H 13C - 6.14 м 84.66 д, 84.56 (д) (8.2) 1.83 д (6.4) 27.66 с, 27.51 с - - 166.32 162.97 162.43	6a	OCHClCH ₃	OCHClCH ₃	CH ₃	^1H 13C - 6.14 м 84.11- 84.5 м 1.81 д (5.6) 27.56- 27.77 (м) - - 145.85 138.82	6б	PhO	PhO	HC(CH ₃) ₂	^1H 7.1 м 5.6 дд (4.5, 9.0) 1.93 д гептет (4.5, 6.5) 0.9 д (6.5) - 138.0 141.0

Когда количество альдегида, вводимого в реакцию, увеличивали, то происходило дальнейшее замещение атома хлора у PCl_3 . Так, при проведении реакции PCl_3 с уксусным альдегидом в присутствии 2,6-диметилпиридина в соотношении 1:2:0.01, в спектре ЯМР ^{31}P реакционной массы, через 26 часов после смешения реагентов (-5°C), 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_3 и интермедиата (4a). Третий набор сигналов, по значению химических сдвигов, соответствует окружению фосфора $\text{O}_2\text{C}_1\text{P(III)}$, т.е. атому фосфора в диалкилхлорфосфитах [7-8]. Поэтому эти три сигнала были отнесены к атому фосфора в интермедиате (5). Интегрирование площадей сигналов свидетельствует о том, что соотношение PCl_3 : (4a): (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}P которого обнаруживается практически лишь набор сигналов, соответствующий соединению (5). В его спектре ЯМР ^1H протоны метилов проявляются в виде дублета с δ 1.83 м.д., ^1JNH 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 (4a, δ 6.38 м.д.). В его спектре ЯМР ^{13}C обнаруживаются два синглета в сильном поле (δC 27.66 и 27.51 м.д.),

относящиеся к неэквивалентным атомам углерода двух метильных групп и два дублета в слабом поле с разными константами расщепления от фосфора (δ 84.66, д, $2J_{PC}$ 8.2 Гц, δ 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 (4a). 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 (1a), (2a) и (4a). Специальным опытом было показано, что при длительном нагревании в вакууме до $100^\circ C$ интермедиат (4a) 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 (1a), (2a) 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 (4a) и (5), обнаруживаются еще два новых сигнала при δP 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 (6a), т.е. в три(1-хлорэтил)фосфите. Соотношение соединений (4a), (5) и (6a) в смеси составляет 1:9:14, т.е. по содержанию интермедиат (6a) является основным компонентом смеси. В спектре ЯМР 1H смеси новый дублетный сигнал с δ 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 δ 6.11 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C смеси обнаружены новые поглощения – мультиплеты в двух областях: δ 27.58 - 27.77 и δ 84.11 - 84.52 м.д., которые были отнесены к метильным и метиновым углеродам соединения (6a), соответственно. При попытке перегнать в вакууме смесь довольно быстро разлагается в интермедиат (4a), PCl_3 и уксусный альдегид. Здесь следует подчеркнуть, что предполагаемая ранее [9-10] изомеризация соединения (6a) 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 (4a), (5) и (6a), которые отличаются друг от друга степенью замещения атомов хлора в PCl_3 на 1-хлоралкоксильную группу. Образование интермедиатов (4-6) является обратимым процессом. Накопление у $P(III)$ 1-хлоралкоксильных групп снижает их устойчивость: интермедиаты (5) и (6a)

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 изомасляным альдегидом аналогично По данным ЯМР ^{31}P после установления равновесия соотношение соединений (δ 66, δ 130 м.д.) и (16, δ 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 ($0 \div -5$ оС) 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 δ 184 м.д. В спектре ЯМР ^1H практически наблюдался единственный дублет с δ 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 ^1H (300 МГц), ^{13}C (75.5 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 и углерода указаны относительно TMC, фосфора – относительно 85%-ной H_3PO_4 . Взаимодействие PCl_3 с альдегидами в присутствии органических азотистых оснований. а. Добавление треххлористого фосфора к альдегиду. При интенсивном

перемешивании при $-5 \div 0^\circ\text{C}$ 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) PCl_3 . От первых трех капель PCl_3 наблюдался сильный экзотермический эффект и температура смеси повышалась до 25°C . При добавлении остального количества PCl_3 при 0°C повышение температуры не наблюдалось. ЯМР ^1H (д, м.д.): 2.20 (PCl_3); ЯМР ^1H (д, м.д.): 1.29 д, 3JHH 5.1 Гц, 3H, Me; 4.94 к, 3JHH 5.1 Гц, 1H, CH; ЯМР ^{13}C (д, м.д.): 19.89 с, Me; 97.5 с, CH (паральдегид). PCl_3 удаляли в вакууме (120 мм рт. ст.), и перегонкой выделяли 4.1 г паральдегида. б.

Добавление альдегида к PCl_3 в присутствии амина. 2-Метил-1-хлоропропилдихлорфосфит (4в). а. К смеси 10 г (0.073 моль) 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. Отфильтровывали незначительное количество осадка. Удаляли растворитель и перегоняли в глубоком вакууме. Получали 8.17 г (53%) продукта (4в), т. кип. 30°C (0.01 мм рт. ст.), d_{420} 1.3029. Найдено, %: C 22.74; H 3.81; Cl 50.51; P 14.65. $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{OP}$. 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). I-хлорбутилдихлорфосфит (4б). Аналогично вышеописанному из 19.53 г (0.142 моль) 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.), $n_{\text{D}20}$ 1.4821, d_{420} 1.2897. Найдено, %: C 23.13; H 4.02; Cl 50.67; P 14.60. $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{OP}$. 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) 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 ^1H). 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 ^1H и ^{31}P для конденсата из ловушки (д, м.д.): 2.1 д, 9.7 к (2а); 1.29 д, 4.94 к (7); 2.20 (PCl_3). Ди(1-хлорэтил)хлорфосфит (5). При температуре -5°C к смеси 9.33 г (0.068 моль) 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°C снимали её спектр ЯМР ^{31}P и отсасывали легколетучие соединения в глубоком вакууме в ловушку с азотом. По спектрам ЯМР ^{31}P , ^1H и ^{13}C (таблица) остаток представлял собой достаточно чистый продукт (5). Найдено, %: Cl 47.85; P 13.34. $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: Cl 47.23; P 13.74. 3 г Неочищенного соединения (5) постепенно нагревали до 70°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}P легколетучих соединений, собранных в ловушку с жидким азотом и снятом при -100°C , обнаруживали сигналы с δ_{P} 220 и 178.1, 177.9 м.д., соответствующие атомам фосфора в PCl_3 и соединении (4а). В спектре ЯМР ^1H обнаруживали сигналы, соответствующие уксусному альдегиду (δ 2.1 м.д., д, CH_3CO ; δ 9.7 м.д., к, $\text{C}(\text{O})\text{H}$), продукту (4а) (δ 1.81 м.д., дд, CH_3 ; δ 6.38 м.д., д.к., PCH) и слабые сигналы от протонов тримера. Три(1-хлорэтил)фосфит (6а). При интенсивном перемешивании и при $-5 \div 0^\circ\text{C}$ к смеси 12.12 г (0.088 моль) PCl_3 и 0.43 г (0.0044 моль) 2,6-диметиллиридина добавляли по каплям 15.51 г (0.352 моль) уксусного альдегида. После 24 часов стояния при -5°C снимали спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P реакционной массы при этой же температуре (таблица). В глубоком вакууме 3 г неочищенного продукта медленно нагревали, постепенно повышая температуру от 23°C до 80°C . Летучие продукты собирали в ловушку с жидким азотом. Спектры ЯМР ^{31}P смеси из ловушки (δ , м.д.): 220 (PCl_3), 178.1, 177.8 (4а); ^1H : 2.1 д, J_{HH} 3 Гц, MeCO ; 9.7 к, J_{HH} 3 Гц, CH (2а); 1.29 д, J_{HH} 5.1 Гц, Me ; 4.9 к, J_{HH} 5.1 Гц, CH (паральдегид); 1.81 д, J_{HH} 5.6 Гц, Me ; 6.38 дк, J_{HH} 5.6 Гц, J_{PH} 13.0 Гц, CH (4а). 1,2,2,2-тетрахлорэтилдихлорфосфит (4г). К смеси 16.2 г (0.118 моль) PCl_3 и 0.35 г (0.0024 моль) N,N -диэтиланилина добавляли по каплям 17.38 г (0.118 моль) хлораля при температуре -5°C . Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа при этой температуре. Данные спектров ЯМР ^{31}P , ^1H 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 $0 \div 1^\circ\text{C}$. Выдерживали четверо суток при комнатной температуре. Отфильтровали незначительный осадок. Удаляли легколетучие соединения в глубоком вакууме. В спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси обнаружили два резонансных сигнала при δ_{P} 130 и 156 м.д, соотношения 10:1 (таблица).