

Ранее мы сообщали об использовании альдегидов в трехкомпонентных системах для синтеза новых фосфорорганических соединений [1-2]. В предыдущем сообщении [3] мы описали реакции апротонных реагентов с термолабильными первичными интермедиатами  $C_6H_4O_2POCHClR$  (1), которые не содержат активного атома хлора у P(III). В отличие от соединений (1) интермедиаты (2) с атомом хлора у P(III) более устойчивы и их можно выделить в индивидуальном виде вакуум-перегонкой. Атомы хлора у P(III) очень активны, и поэтому первичные интермедиаты (2) должны непосредственно реагировать с такими апротонными реагентами, как ацетали (3) и триалкилортоформиаты (11). Известно, что ацетали и ортоэфиры взаимодействуют с хлоридами P(III) с разрывом связи C - O. Во всех случаях хлориды P(III) проявляют электрофильные свойства и первичным процессом является обмен атомов хлора у P(III) на алкоксильные группы [4-8]. Так как промежуточные эфиры кислот P(III),  $\alpha$ -хлорэфиры или хлорформали легко реагируют между собой, процесс завершается обычно образованием производных P(IV) [4-9]. Так как интермедиаты (2) по своей структуре относятся к хлоридам P(III), мы ожидали что они будут реагировать с ацетальными и ортоэфирными со значительными экзоэффектом. В то же время, на стадиях замещения атомов хлора у P(III) на алкоксильные группы должны образоваться малоустойчивые интермедиаты (4а-в), которые в условиях проведения реакции могут частично распадаться до диалкилхлорфосфитов (6) и затем привести к олигомерным продуктам [10]. Чтобы уменьшить вклад маршрута распада соединений (4а-в), реакцию проводили при охлаждении и интермедиат (2а-в) добавляли к избытку ацетала или ортоэфира. Мы нашли, что при добавлении по каплям соединения (2а-в) к ацеталу (3) при охлаждении наблюдалась интенсивная реакция. Вакуум-перегонкой реакционной массы были получены две фракции и кубовый остаток в виде вязкой массы. Исследованием кубового остатка специально не занимались. Но учитывая, что при взаимодействии обычных диалкилхлорфосфитов, например, диэтилхлорфосфита с ацеталем неперегоняющийся остаток практически не образуется, можно предположить его образование за счет дальнейших реакций продуктов распада интермедиатов (4) (маршрут а). Повторная перегонка фракций позволила выделить продукты (8) и (9) в индивидуальном виде. Из обоих интермедиатов (2б-в) получается одно и то же низкокипящее соединение - диметилвый эфир 1-метоксиэтилфосфоновой кислоты (9). Более высококипящему продукту было приписано строение 1-хлоралкоксифосфоната (8). Характеристики спектров ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  соединений (8) представлены в таблице 1. Образование двух продуктов (8) и (9) в этой реакции, очевидно, можно объяснить стабилизацией промежуточной квазифосфониевой соли (7) по двум маршрутам (б-в), т.е. с отщеплением метилхлорида (маршрут б) и алкилиденхлорида (10) (маршрут в). Таблица 1 - Данные ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  фосфорильных соединений R1 R2 P(O)R3 № R1 R2 R3 mE б,

м.д. (JHH, JPH и JPC, Гц) Э-1; 2 Э - 3 Э-4; 5 Э - 6 Э - 7 Э - 8 Э-9; 10 9 MeO 3 6 CH—Me | 4 OMe OMe 1H 3.50 д (10.0) 4.50 м 3.20 с; - 1.50 дд (7.0, 18.0) - - - 86 MeO 3 6 CH—Me | 4 OMe 7 8 9 10 OCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me | Cl 1H 13C 3.70 д, 3.65 д (10.0) 56.9 д (8.0) 4.70 м 71.7 д (168.0) 72.0 д (162.0) 72.3 д (166.0) 3.37 с; 50.8 с; - 1.22 м 13.1 д (12) 6.11 м 86.9 д (10.0) 1.92 м 40.6 с 1.42 м; 0.83 т (6.3) 15.8 с; 11.2 с 8в 1 MeO 3 6 CH—Me | 4 OMe 7 8 9 OCHCHMe<sub>2</sub> | Cl 1H 3.70 д, 3.65 д (10.0); 4.60 м 3.40 с 1.41 дд (7.0, 18.0) 6.20 м 1.92 м 1.00 д (6.3); 14а 2 1 MeCH<sub>2</sub>O 3 4 5 CH(OCH<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> 7 8 9 10 OCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me | Cl 1H 4.12 квинтет (7.5,7.5); 1.31 т (7.5) 4.72 д, 4.53 д (5.0) 3.72 м; 1.17 т (7.5) - 6.12 м 1.98 м 1.48 м; 0.91 т (7.5) 14б MeO CH(OMe)<sub>2</sub> 7 8 9 CHCHMe<sub>2</sub> | Cl 1H 13C 3.89, 3.88 д (11.0, 11.0) 53.04 д 52.95 д (7.2, 7.2) 4.67 д 4.73 д (6.2, 7.3) 100.9 д 99.9 д (206.6, 211.9) 3.53 м 50.50 - 56.25 м - - 6.09 м 92.65 д 92.19 д (7.5, 9.3) 2.20 м 36.51 д 36.32 д (5.1 6.7) 1.07 м - 16.61 с 16.29 с - 14в 2 1 MeCH<sub>2</sub>O 3 4 5 CH(OCH<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> 7 OCHCCl<sub>3</sub> | Cl 1H 3.85 квинтет (7.5,7.5) 0.85 м 4.35 д (7.5) 3.30 к (7.5); 0.85 м - 6.0 д, 6.2 д (8.3) - - 15а 1 MeO 3 4 CH(OMe)<sub>2</sub> 1 OMe 1H 3.61д (11.0) 4.67 д (5.0) 3.26 с; - - - - 15б 2 1 MeCH<sub>2</sub>O 3 4 5 CH(OCH<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> OCH<sub>2</sub>Me 1H 4.1 квинтет (7.0,7.0); 1.17 т (7.0) 4.6 д (5.0) 3.70 к, 3.63 к (7.0); 1.10 т (7.0) - - - - Мы также нашли, что при добавлении по каплям интермедиатов (2б-в) к ортомуравьиному эфиру (11) протекает экзотермическая реакция. Перегонкой реакционной массы из колбы Арбузова были выделены две фракции. Кубовый остаток был значительно меньше, чем в случае реакции соединений (2б-в) с ацеталями. Видимо, из-за большей электрофильной реакционной способности хлорформалей (12) по сравнению с α-хлорэфирами (5) вклад маршрутов (б-в) возрастает, по сравнению со вкладом маршрута (а). В спектре ЯМР 31P первой фракции наблюдаются три резонансных сигнала при δр15.1, 14.9 (соотношение 2:1) и 16,4 м.д. Отношение суммарной интенсивности первых двух сигналов к интенсивности третьего сигнала составляет 1:1. Медленной отгонкой из колбы с дефлегматором длиной 15 см соединение (15) удалось выделить в чистом виде. В его спектре ЯМР 31P атом фосфора резонирует при δ 16.4 м.д. Перегонкой второй фракции с дефлегматором в индивидуальном виде был получен продукт (14). В его спектре ЯМР 31P обнаруживаются два очень близких сигнала при δP 15.1 и 14.9 м.д. (соотношение 2:1). Характеристики спектров ЯМР 1H, 13C соединений (14) и (15) представлены в таблице. Образование двух продуктов (14) и (15) в этой реакции, очевидно, можно объяснить стабилизацией промежуточной квазифосфониевой соли (13) по двум маршрутам (б-в), т.е. с отщеплением алкилхорида (маршрут б) и алкилиденхлорида (10) (маршрут в). Имеется и другой путь, по которому могут образоваться соединения (9), (15): интермедиаты (2б-в) распадаются до альдегида и треххлористого фосфора и взаимодействие последнего с ацеталями и ортоэфирами карбоновых кислот приводит к вышеуказанным соединениям. Однако, даже если такой путь реализуется, его вклад, видимо, незначительный и эти соединения, в основном, образуются в результате непосредственного взаимодействия интермедиатов

(2б-в) с ацетальями и ортоэфирами. Во-первых, соединения (2б-в) являются несравненно более устойчивыми, чем интермедиаты (4): их можно хранить в индивидуальном виде в запаянной ампуле. Во-вторых, они имеют активные атомы хлора у P(III) и как и другие хлориды P(III) реагируют с ацетальями и ортоэфирами с выделением большого количества тепла, в то время как интермедиаты (4) взаимодействуют с этими нуклеофилами весьма вяло. В-третьих, в легколетучих продуктах, собранных в ловушке с жидким азотом, обнаруживается алкилидендихлорид. В-четвертых, принципиальная возможность образования соединений (4б, г), которые являются промежуточными во взаимодействии ортоэфиров и ацеталей с интермедиатом (2в), была показана синтезом их по реакции последнего со спиртами в присутствии основания. Соединения (4б, г) устойчивы лишь в сильноразбавленном эфирном растворе при 0-5°C. В спектрах ЯМР <sup>31</sup>P этих веществ обнаруживается единственный резонансный сигнал при δ<sub>р</sub>140 м.д., соответствующий окружению фосфора O<sub>3</sub>P(III) в триалкилфосфитах. Строение их было доказано также окислением в соответствующий фосфат. Таким образом, можно заключить, что имеется принципиальное различие во взаимодействии интермедиатов из ПКХФ (1) и РС13 с ацетальями и ортомуравьиными эфирами. Первые сначала медленно распадаются в альдегид и хлорид (1), и затем последний реагирует с этими нуклеофилами, а вторые содержат активные атомы хлора у P(III), и как все хлориды P(III), взаимодействуют с ацетальями и ортоэфирами непосредственно. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц), <sup>13</sup>C (75.5 МГц) и <sup>31</sup>P (121.5 МГц) снимали на спектрометре 7.0 TIBM/Bruker AF 300, <sup>1</sup>H (100 МГц) – на Tesla BS-567A, <sup>31</sup>P (162 МГц) – на Bruker MSL-400. Химические сдвиги ядер водорода и углерода указаны относительно TMS, фосфора – относительно 85%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Взаимодействие 2-метил-1-хлорпропилдихлорфосфита (2в) с 1,1-диметоксиэтаном. К 7.8 г (0.086 моль) 1,1-диметоксиэтана добавляли по каплям 9.06 г (0.043 моль) соединения (2в) при 20°C. Наблюдался значительный экзоэффект. Перегонкой в вакууме получали 1.0 г диметил-1-метоксиэтилфосфоната (9), т. кип. 85°C (9 мм рт. ст.) и 3.56 г (34%) метил(2-метил-1-хлорпропил)-1-метоксиэтилфосфоната (8в), т. кип. 70-72°C (0.04 мм рт.ст.), n<sub>D</sub>20 1.4419, d<sub>4</sub>20 1.1493 (таблица). Найдено, %: С 42.80; Н 7.91; Cl 14.83; Р 13. 01. C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>ClO<sub>4</sub>P. Вычислено, %: С 42.72; Н 8.02; Cl 14.51; Р 12.70. Взаимодействие 1-хлорэтилдихлорфосфита (2а) с 1,1-диметоксиэтаном. По аналогии с предыдущим из 9.6 г (0.106 моль) 1,1-диметоксиэтана и 9.6 г (0.053 моль) интермедиата (2а) получали 0.45 г продукта (9), т. кип. 85°C (9 мм рт. ст) и 2.16 г (22%) метил(1-хлорэтил)-1-метоксиэтилфосфоната (8а), т. кип. 51-52°C (0.04 мм рт. ст.), n<sub>D</sub>20 1.4371, d<sub>4</sub>20 1.1940 (таблица). Найдено, %: С 33.10; Н 6.26; Cl 16.22; Р 14.20. C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ClO<sub>4</sub>P. Вычислено, %: С 33.26; Н 6.47; Cl 16.39; Р 14.31. Взаимодействие 1-хлорбутилдихлорфосфита (2б) с 1,1-диметоксиэтаном. По аналогии с предыдущим из 4.33 г (0.048 моль) 1,1-диметоксиэтана и 5 г (0.024

моль) интермедиата (26) получали 0.9 г продукта (9), т. кип. 85°C (9 мм рт. ст) [ЯМР 1H и 31P (δ, м.д.): 1.5 дд, JPH 18 Гц, JHH 7 Гц, 3H, CHMe, 3.2 с, 3H, OMe, 3.5 д, JPH 10 Гц, 3H, POME, 4.5 м, 1H, CH] и 1.81 г (34%) метил(1-хлорбутил)-1-метоксиэтилфосфоната (8б), т. кип. 68-71°C (0.03 мм рт. ст.) (таблица). Найдено, %: С 39.01; Н 7.15; Cl 14.31; Р 12.35. C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>ClO<sub>4</sub>P. Вычислено, %: С 39.26; Н 7.36; Cl 14.51; Р 12.66. Взаимодействие 2-метил-1-хлорпропилдихлорфосфита(2в) с триметилортоформиатом. При охлаждении холодной водой к 7.16 г (0.067 моль) триметилортоформиата прибавляли по каплям 6.15 г (0.031 моль) соединения (2в). В течение 0.5 часа смесь перемешивали при комнатной температуре, удаляли легколетучие вещества и остаток перегоняли в глубоком вакууме. Получали две фракции с т. кип. 47-95°C (0.01 мм рт. ст) и 95-99°C (0.01 мм рт. ст.). Повторной перегонкой этих фракций с дефлегматором выделяли 0.8 г диметилового эфира диметоксиметилфосфоновой кислоты (15а), т. кип. 47-49°C (0.01 мм рт. ст.) и 5.3 г (66%) метил(2-метил-1хлорпропил)диметоксиметилфосфоната (14б), т. кип. 93-94°C(0.01 мм рт. ст.) (таблица). Найдено, %: С 36.71; Н 6.96; Cl 13.23; Р 12.01. C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>ClO<sub>3</sub>P. Вычислено, %: С 36.85; Н 6.91; Cl 13.62; Р 11.88. Взаимодействие 1-хлорбутилдихлорфосфита (2б) с триэтилортоформиатом (11б). По аналогии с предыдущим из 16 г (0.108 моль) ортоэфира и 11.33 г (0.053 моль) интермедиата (26) получали 1.1 г диэтилдиэтоксиметилфосфоната (15б), т. кип. 65-66°C (0.01 мм рт. ст.), d<sub>420</sub> 1.0531 {127-128°C (12 мм рт. ст.), d<sub>420</sub> 1.0538 [3]} 8.2 г (50%) (1-хлорбутил)этилдиэтоксиметилфосфоната (14а), т. кип. 103-104°C (0.01 мм рт.ст.), d<sub>420</sub> 1.0978 (таблица). Найдено, %: С 43.01; Н 7.83; Cl 12.10; Р 9.89. C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>ClO<sub>5</sub>P. Вычислено, %: С 43.64; Н 7.93; Cl 11.71; Р 10.23. Взаимодействие 1,2,2,2-тетрахлорэтилдихлорфосфита (2г) с триэтилортоформиатом. К 38.16 г (0.25 моль) триэтилортоформиата медленно по каплям добавляли 29.3 г (0.103 моль) соединения (2г), поддерживая температуру 20°C. Удаляли легколетучие соединения в вакууме. На установке для молекулярной перегонки при температуре спирали 100°C и вакууме 0.03 мм рт. ст. отбирали фракцию легколетучих продуктов (8.4 г). В спектре ЯМР 31P этой фракции обнаруживали два синглетных сигнала с δP 14 и -6 м. д. Первый сигнал, очевидно, относится к атому фосфора в О,О-диэтилдиэтоксиметилфосфонате (15б). Однако эта фракция подробно не изучалась. По элементному анализу, спектрам ЯМР, кубовому остатку (16.2 г, nD<sub>20</sub> 1.1813) мы приписали строение (1,2,2,2-тетрахлорэтил)этилдиэтоксиметилфосфоната (14в) (таблица). Найдено, %: Р 8.65, 8.55; Cl 38.03. Вычислено, %: Р 8.19; Cl 37.51.