

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОНО- И ДИХЛОРФОСФОНУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА

© 2020 г. В. М. Исмаилов^а, Г. Э. Аллахвердиева^б, Н. Д. Садыхова^а, И. А. Мамедов^а, Н. Н. Юсубов^{а,*}

^а Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова 23, Баку, AZ 1148 Азербайджан

^б Гянджинский государственный университет, Гянджа, AZ 2001 Азербайджан

*e-mail: ynjftali@gmail.ru

Поступило в Редакцию 28 декабря 2018 г.

После доработки 13 ноября 2019 г.

Принято к печати 15 ноября 2019 г.

Изучены реакции присоединения спиртов и диалкилфосфитов по карбонильной группе дихлорфосфонуксусного альдегида. Получены α -хлорэфир, ацетали и фосфорилированные производные хлорофоса. Установлено, что дихлорсодержащие α -фосфорилированные карбонильные соединения под действием оснований подвергается галоформному распаду. Показано, что моно- и дихлорфосфонуксусный альдегиды с триэтилфосфитом вступают в реакцию Перкова с образованием β -(диэтоксифосфато)винилфосфоната.

Ключевые слова: фосфонуксусный альдегид, алкоксивинилфосфонаты, галоформный распад, хлорэфир, ацеталь, хлорофос

DOI: 10.31857/S0044460X2001014X

α -Фосфорилированные альдегиды являются удобными сырьевыми продуктами для решения фундаментальных проблем химии фосфорорганических соединений. В последнее время среди замещенных α -фосфорилированных альдегидов большое внимание привлекают их галоидзамещенные производные, поскольку введение галогена в молекулу альдегида обеспечивает появление дополнительных центров координации и открывает пути к синтезу различных типов фосфорорганических соединений.

Синтез монохлорфосфонмонохлоруксусного альдегида с низким выходом осуществлен путем формилирования хлорметилфосфоната этилформиатом в присутствии металлического натрия [1]. Позже был предложен простой препаративный метод синтеза моно- (1) и дихлорфосфонуксусного (2) альдегидов путем хлорирования фосфонуксусного альдегида молекулярным хлором на холоду [2, 3]. В последние годы в результате систематических исследований на основе монохлорфосфорилированных альдегидов получен целый ряд гетероциклических систем, способы синтеза которых

до настоящего времени являются трудоемкими и малоизученными [4–6]. С этой точки зрения, изучение реакционной способности моно- и дихлорфосфонуксусного альдегидов, которые по своей природе являются фосфорилированными производными хлорала, представляют интерес в органическом синтезе.

В настоящей работе рассмотрены некоторые превращения моно- и дихлорфосфонуксусного альдегида под действием спиртов, спиртовых растворов щелочи, диалкилфосфитов, триалкилфосфитов и сухого алкоголята с участием карбонильной группы.

Диэтиловый эфир фосфондихлоруксусного альдегида **2** легко присоединяет спирты с образованием полуацетала **3**, который является стабильным при комнатной температуре, и лишь при температуре свыше 50° распадается на исходный альдегид и спирт. Структура полуацетала подтверждена данными ИК спектроскопии (отсутствует полоса поглощения карбонильной группы, имеются полосы поглощения гидроксильной группы при 3300–3600 см⁻¹), а также рядом химических пре-

Схема 1.

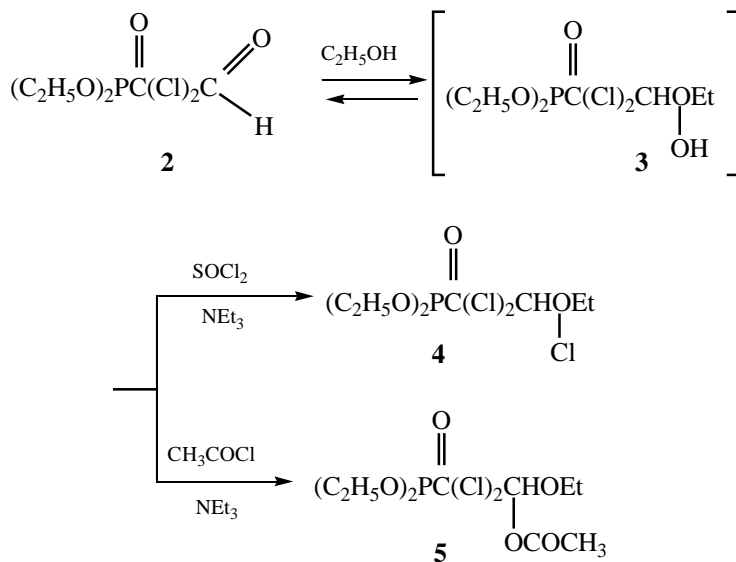
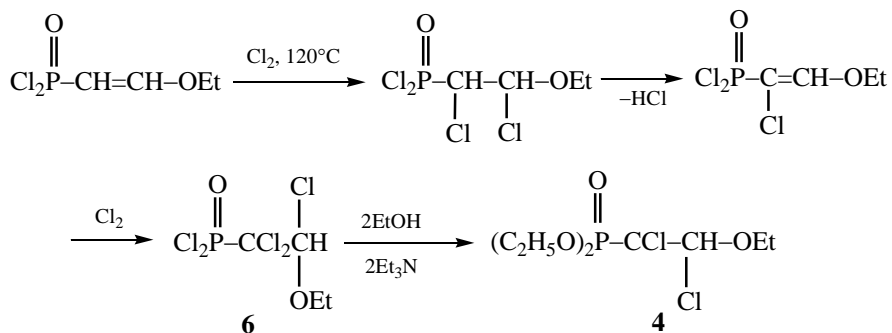


Схема 2.



вращений (схема 1). Так, обработка полуацетала **2** хлористым тионилем на холоду приводит к замещению гидроксильной группы на хлор с образованием диэтилового эфира α,α,β -трихлор- β -этоксипропан-2-илфосфононовой кислоты **4**, который является устойчивым даже при длительном нагревании (120–150°C, 2 ч). Ацилированием полуацетала в присутствии третичного амина получен ацилаль **5**.

α -Хлорэфир **4** был также получен встречным синтезом. При пропускании молекулярного хлора

через нагретый до 120°C дихлорангидрид β -этоксипропан-2-илфосфононовой кислоты в результате последовательных реакций хлорирования по кратной связи и дегидрохлорирования образуется дихлорангидрид α,α,β -трихлор- β -этоксипропан-2-илфосфононовой кислоты **6**, алкоголиз которого в присутствии третичного амина дает соединение **4** (схема 2).

Следует отметить, что соединения **4** и **5** обладают повышенной фибриолитической активностью.

Схема 3.

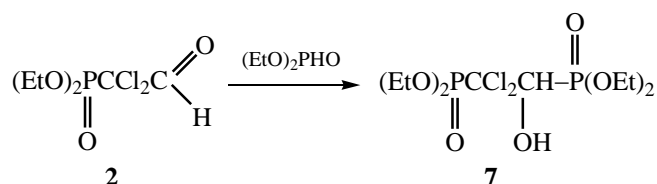


Схема 4.

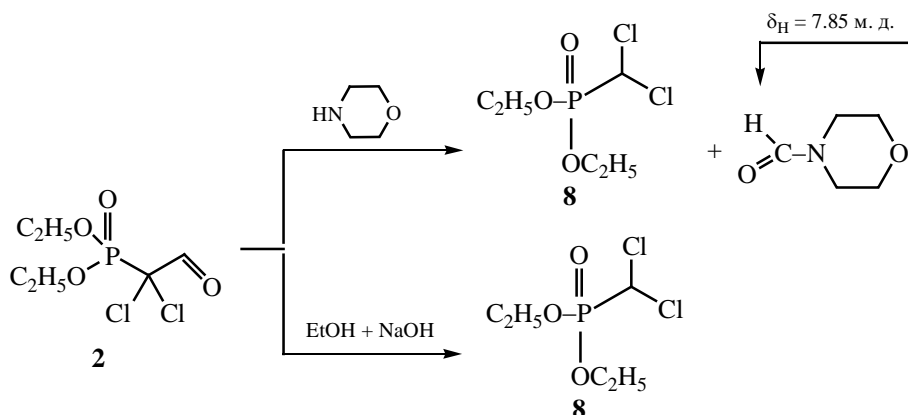


Схема 5.

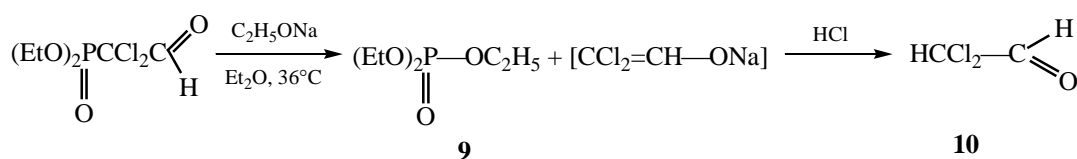
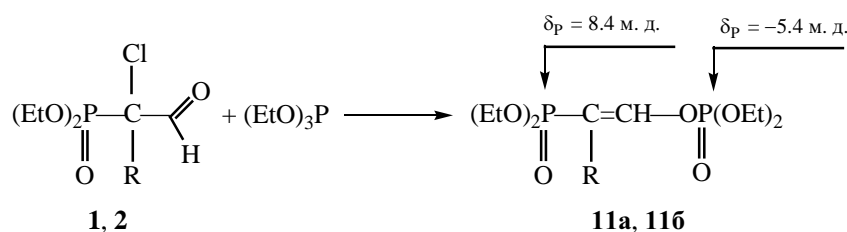


Схема 6.



R = H (1, 11a), Cl (2, 11b).

Хлорсодержащие фосфонукусные альдегиды легко вступают в реакцию Абрамова с образованием оксидифосфоната 7, который можно рассматривать как фосфорилированное производное хлорофоса и может быть использован в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов (схема 3).

Под действием спиртовых растворов щелочи или аминов фосфондихлоруксусные альдегиды подвергаются галоформному распаду по связи $C_{\alpha}-C_{\beta}$ с образованием диалкиловых эфиров дихлорметилфосфонатов 8. В случае вторичных аминов наблюдается их формилирование (схема 4).

В противоположность этому, фосфондихлоруксусный альдегид 2 с сухим алкоголятом натрия в гетерогенных условиях подвергается расщеплению по связи P-C (без затрагивания $C_{\alpha}-C_{\beta}$ связи) с

образованием триэтилфосфата 9 и енолята натрия $CCl_2=CHONa$, подкислением которого разбавленной HCl получен дихлоруксусный альдегид 10 (схема 5).

Подобно хлоралю моно- и дихлорфосфонукусные альдегиды реагируют с триэтилфосфитом по схеме реакции Перкова, образуя β -(диэтоксифосфато)винилфосфонаты 11, которые, по данным ЯМР, имеют *транс*-строение ($^3J_{HH} = 14.0$ Гц) (схема 6).

Таким образом, хлорированные фосфонукусные альдегиды по своим химическим свойствам проявляют аналогию с хлоралем и вступают в реакции присоединения по карбонильной группе, галоформного распада и Перкова. Установлено, что под действием сухого алкоголята имеет место

расщепление P–C связи с образованием триэтилфосфата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на приборе Bruker-300 (300 и 75 Гц), внутренний стандарт – ГМСД. ИК спектры регистрировали на приборе Specord-75-IR в вазелиновом масле.

Синтез диэтилового эфира α,α,β -трихлор- β -этоксипропанкарбоновой кислоты (4). К смеси 10 г диэтилового эфира фосфондихлоруксусного альдегида, 2.8 мл этилового спирта и 5 г триэтиламина в 50 мл бензола при охлаждении (0–5°C) прибавляли 3.2 г SOCl_2 . Полученную смесь выдерживали 3 ч при 30–40°C, затем отделяли осадок. Из фильтрата отгоняли растворитель. Выход 8.2 г (58%), т. кип. 105–108°C (0.5 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.3113, n_D^{20} 1.4670. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м. д. (J , Гц): 1.1–1.25 м (9H, CH_3), 3.85–4.02 м (6H, OCH_2), 5.85 д (1H, CH , $^2J_{\text{HP}} = 2.0$). Найдено, %: Cl 33.44; P 9.77. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: Cl 33.97; P 9.89.

Диэтиловый эфир α,α -дихлор- β -этоксипропанкарбоновой кислоты (5) получали аналогично из 25 г диэтоксифосфондихлоруксусного альдегида, 11 мл этилового спирта, 6.7 г пиридина и 6.6 г хлористого ацетила. Выход 22 г (71%), т. кип. 120–121°C (0.5 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.2724, n_D^{20} 1.4565. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м. д. (J , Гц): 1.1 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.9$), 1.25 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$), 2.1 с (3H, CH_3CO), 3.75 м (2H, OCH_2), 4.1 м (4H, OCH_2), 5.95 д (1H, CH , $^2J_{\text{HP}} = 2.0$). Найдено, %: Cl 23.54; P 10.55. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{P}$. Вычислено, %: Cl 21.06; P 10.54.

Дихлорангидрид α,α,β -трихлор- β -этоксипропанкарбоновой кислоты (6). Через 10 г дихлорангидрида β -этоксипропанкарбоновой кислоты, нагретой до 120°C, пропускали ток сухого хлора в течение 2–3 ч, затем смесь фракционировали. Выход 51%, т. кип. 89–90°C (0.2 мм рт. ст.), т. пл. 48°C. Спектр ЯМР ^1H δ , м. д. (J , Гц): 1.22 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.9$), 3.75 м (2H, CH_2O), 5.75 с (1H). Найдено, %: P 3.67; Cl 22.14. $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_3\text{PO}_2$. P 3.82; Cl 21.90.

Алкоголиз дихлорангидрида α,α,β -трихлор- β -этоксипропанкарбоновой кислоты. К смеси 5 г (0.02 моль) дихлорангидрида α,α,β -трихлор- β -

этоксипропанкарбоновой кислоты, 2.1 г (0.02 моль) триэтиламина в 100 мл эфира при интенсивном перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляли 10 мл этилового спирта. Полученную смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре, затем столько же при кипении эфира. Выпавшую соль амина отфильтровывали, растворитель удаляли. Остаток фракционировали. Выход 3.2 г (64%), т. кип. 106–108°C (0.5 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.3134, n_D^{20} 1.4657.

1,1-Дихлор-2-гидрокси-1,2-тетраэтоксидифосфоэтан (7). При перемешивании и охлаждении (5–8°C) к 6.2 г дихлордиэтоксифосфонуксусного альдегида добавляли 2.7 г диэтилфосфористой кислоты. Смесь выдерживали 3 ч при 50–60°C, затем вакуумировали при 60–80°C. Выход 5 г (70%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м. д. (J , Гц): 1.15–1.25 м (12H, CH_3), 3.95–4.15 м (8H, OCH_2), 3.36 д (1H, PCH , $^2J_{\text{HP}} = 18.0$). Найдено, %: P 16.21; Cl 18.62. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{O}$. Вычислено, %: P 16.02; Cl 18.33.

Диэтиловый эфир дихлорметилфосфоновой кислоты (8). а. К раствору 1.6 г NaOH в 20 мл спирта добавляли 10 г диэтоксифосфондихлоруксусного альдегида. Происходит выделение тепла и образование осадка. Соль отфильтровывали, из фильтрата выделяли 7 г (88%) диэтилового эфира дихлорметилфосфоновой кислоты с т. кип. 77–79°C (0.5 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.2808, n_D^{20} 1.4520. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м. д. (J , Гц): 1.5 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$), 4.3 м (4H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$), 5.5 д (1H, CH , $^2J_{\text{HP}} = 12.7$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.61 (CH_3), 61.57 (CH), 65.39 (CH_2). Найдено, %: P 14.21; Cl 31.65. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: P 14.09; Cl 31.81.

б. К смеси 12 г диэтилового эфира фосфондихлоруксусного альдегида в 30 мл бензола добавляли 2.7 мл этилового спирта, затем 5 мл морфолина. Смесь перемешивали 2 ч при 40–60°C, затем отгоняли растворитель. Остаток фракционировали. Выход 13.7 (72%), т. кип. 77–78°C (0.5 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.2826, n_D^{20} 1.4511.

Реакция диэтоксифосфондихлоруксусного альдегида сухим этилатом натрия. К смеси 5 г свежеприготовленного этилата натрия в 20 мл диэтилового эфира прибавляли 23 г диэтоксифосфондихлоруксусного альдегида. При повышении тем-

пературы до 34°C смесь бурно закипает. Осадок отфильтровывали. Из эфирного раствора получили **триэтилфосфат (9)**. Выход 19.6 г (70%), т. кип. 50–51°C (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.1007, n_D^{20} 1.4085 [7].

Осадок подкисляли разбавленной соляной кислотой. Получили 4.9 г (41%) **дихлоруксусного альдегида (10)** с т. кип. 90–92°C, d_4^{20} 1.3740, n_D^{20} 1.4290 [8].

Диэтиловый эфир β-(диэтилфосфорилокси)винилфосфоновой кислоты (11а). При перемешивании и охлаждении (5–10°C) к смеси 6.5 г (0.02 моль) соединения **1** в 100 мл диоксана добавляли 3.5 г (0.02 моль) триэтилфосфита. Смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре и 2–3 ч при 60–80°C. После удаления растворителя из остатка получили соединение **11а**. Выход 6.4 г (76%), т. кип. 144–145°C (0.1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4260. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м. д. (J , Гц): 1.15–1.25 м (12H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.9$), 4.01–4.20 м (8H, 4OCH_2), 5.4 д. д (1H, $\text{PCH}=\text{}$, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^2J_{\text{HP}} = 10.0$), 7.20 д. д (1H, $=\text{CHO}$, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$, $^3J_{\text{HP}} = 6.5$, $^3J_{\text{HP}} = 12.0$). Найдено, %: C 37.68; H 10.12; P 19.76. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{P}_2$. Вычислено, %: C 37.97; H 9.96; P 19.62.

Диэтиловый эфир (α-хлор-β-диэтилфосфорилокси)винилфосфоновой кислоты (11б) получали аналогично. Выход 7.9 г (82%), т. кип. 147–148°C (0.1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4480. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м. д. (J , Гц): 1.25 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$), 1.30 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$), 4.02 м (8H, OCH_2), 7.2 к (1H, $\text{CH}=\text{}$, $^3J_{\text{HP}} = 9.0$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.

(J , Гц): 82.6 ($\text{PC}=\text{}$, $^1J_{\text{CP}} = 158.0$), 163.5 ($=\text{CO}$, $^2J_{\text{CP}} = 20.0$). Найдено, %: P 17.54; Cl 10.23. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{P}_2\text{Cl}$. Вычислено, %: C 34.23; H 5.99; P 17.68; Cl 10.12.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иоффе С.Т., Вацуро К.В., Петровский П.В., Кабачник М.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 4. С. 731
2. *Исмаилов В.М., Москва В.В., Дадашова Л.А., Зыкова Т.В., Гусейнов Ф.И.* // ЖОХ. 1982. Т. 52. № 9. С. 2140.
3. *Исмаилов В.М., Москва В.В., Зыкова Т.В.* // ЖОХ. 1983. Т. 53. № 12. С. 2763.
4. *Асадов Х.А., Бурангулова Р.Н., Гусейнов Ф.И.* // ХГС. 2003. № 5. С. 772; *Asadov Kh.A., Burangulova R.N., Guseinov F.I.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2003. Vol. 39. N 5. P. 671. doi 10.1023/A:1025118804568
5. *Асадов Х.А., Гуревич П.А., Егорова Е.А., Бурангулова Р.Н., Гусейнов Ф.И.* // ХГС. 2003. № 11. С. 1727; *Asadov Kh.A., Gurevich P.A., Egorova E.F., Burangulova R.N., Guseinov F.N.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2003. Vol. 39. N 11. P. 1521. doi10.1023/B:CONC.0000014418.16494.f8
6. *Асадов Х.А.* // Ж. хим. проблем. Баку. 2018. № 4. С. 601.
7. *Нифантьев Э.Е.* Химия фосфорорганических соединений. М.: МГУ, 1971. С. 154.
8. *Jira R., Kopp E., McKusick B., Röderer G., Bosch A., Fleischman G.* Chloroacetaldehydes. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. P. 125. doi 10.1002/14356007.a06_527.pub.2

Some Transformations of Mono- and Dichlorophosphonoacetaldehyde

V. M. Ismailov^a, G. E. Allahverdieva^b, N. D. Sadikhova^a, I. A. Mamedov^a, and N. N. Yusubov^{a,*}

^a *Baku State University, ul. Z. Halilova 23, Baku, AZ 1148 Azerbaijan*

^b *Ganja State University, Ganja, AZ 2001 Azerbaijan*

*e-mail: yniftali@gmail.ru

Received December 28, 2018; revised November 13, 2019; accepted November 15, 2019

The reactions of addition of alcohols and dialkyl phosphites at the carbonyl group of dichlorophosphonoacetic aldehyde were studied. α-Chloroether, acetals and phosphorylated derivatives of chlorophos were obtained. Dichloro-containing α-phosphorylated carbonyl compounds were found to undergo haloform decomposition under the action of bases. It was shown that the Perkov reaction between mono- and dichlorophosphonoacetic aldehydes and triethyl phosphite led to the formation of β-(diethoxyphosphato)vinylphosphonate.

Keywords: phosphonoacetic aldehyde, alkoxyvinylphosphonates, haloform decomposition, chloroester, acetal, chlorophos