

УДК 547.722 : 543.341

**НОВЫЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИИ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ СЛОЖНЫХ
ЭФИРОВ ПЕНТАХЛОРИДОМ ФОСФОРА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ
ОСОБЕННОСТИ ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

**Г.Э.Аллахвердиева, В.М.Исмаилов, И.А.Мамедов, Р.А.Гасымов,
М.А.Ахундова, Н.Н. Юсубов**

*Бакинский государственный университет
AZ-1148, Баку, ул. 3.Халилова, 23, Тел. 994 50 5452002; e-mail: yniftali@gmail.com*

Поступила в редакцию 25.04.2019

Реакцией пентахлорида фосфора со сложными эфирами получены трихлорангидриды фосфон-карбоновых, моно- и дихлоркарбоновых кислот, а также смесь геометрических изомеров дихлорангидридов β -хлор- β -алкоксивинилфосфоновых кислот. Предложена схема образования последних на основании конформации промежуточного аддукта.

Ключевые слова: пентахлорид фосфора, хлорангидриды карбоновых кислот, этилпропионат, дегидрохлорирование, конформация, изомерия.

DOI:10.32737/2221-8688-2019-3-450-455

Введение

Изучение реакции кислородсодержащих функциональных соединений с пятихлористым фосфором, в результате которых получают полифункциональные фосфорорганические соединения, всегда было в центре внимания исследователей. Одной из первых работ в этом направлении было изучение взаимодействия алкилацетатов с пятихлористым фосфором [1]. В последующих исследованиях было показано влияние окружения в ацильном и алкоксильном фрагментах сложных эфиров на реакцию фосфорилирования [2]. Реакцией пентахлорида фосфора со сложными эфирами получены и охарактеризованы продукты

трихлорангидриды галогенфосфон-карбоновых кислот и смесь геометрических изомеров дихлорангидридов β -хлор- β -алкоксивинилфосфоновой кислоты [2]. В рамках настоящего исследования стояли задачи на примере фосфорилирования этилацетата и этилпропионата пентахлоридом фосфора изучить особенности синтеза и последовательность образования трихлорангидридов фосфонпропионовой кислоты, дать количественную оценку образованию изомеров винилфосфонатов, исходя из конформационной особенности промежуточных аддуктов фосфорилирования.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР синтезированных соединений записывали на приборе Bruker-300 (300 и 75 Гц), внутренний стандарт ГМСД.

Взаимодействие этилацетата с пентахлоридом фосфора. К суспензии 1 моль этилацетата в 300 мл бензола порциями добавляли при интенсивном перемешивании 3 моля пентахлорида

фосфора при комнатной температуре. Смесь перемешивали 24 ч при комнатной температуре, 24 ч при 30-40⁰С до полного прекращения выделения HCl. Охлаждали до 0-5⁰С и обрабатывали SO₂ до полного исчезновения кристаллов. После удаления легкокипящих фракций остаток фракционировали в вакууме.

Первая фракция – **трихлорангидрид фосфонукусной кислоты (3)**. Выход 12%, т.кип. 48-52 °С (1 мм рт.ст.). Найдено, %: С 15.65; Н 1.12; Р 15.27; Cl 52.17. $C_2H_2PO_2Cl_3$ Вычислено, %: С 15.72; Н 0.98; Р 15.23; Cl 52.08. Спектр ПМР ($CHCl_3$, δ , м.д., J Гц): 3.1 д (2Н, $PSCH_2$, $^2J_{HP}$ 21).

Вторая фракция – **трихлорангидрид фосфондихлоруксусной кислоты (1)**. Выход 24%, т.кип. 68-70 °С (1 мм рт.ст.). Найдено, %: С 10.11; Cl 76.14. $C_2O_2Cl_5$ Вычислено, %: С 10.27; Cl 76.01. ИК ($\nu_{C(O)Cl}$) 1780 cm^{-1} . Спектр ЯМР ^{13}C ($CHCl_3$, δ , м.д.) 168 С(О)Cl.

Третья фракция – смесь геометрических изомеров **дихлорангидрида β -хлор- β -этокси-винилфосфоновой кислоты (2)**. Выход 56%, т.кип. 92-96 °С (1 мм рт.ст.). Найдено, %: С 26.56; Н 2.76; Р 13.09; Cl 44.32 $C_4H_6PO_2Cl_3$ Вычислено, %: С 26.72; Н 2.50; Р 12.94; Cl 44.46. Спектр ПМР ($CHCl_3$, δ , м.д., J Гц): 1.20-1.25 м (3Н, CH_3), 4.2 м (2Н, OCH_2 , $^3J_{HH}$ 6.9), 5.4 д.д. (1Н, $PSCH=$).

Взаимодействие этилпропионата с пентахлоридом фосфора. В выше приведенных условиях реакцией 1 моля этилпропионата с 3 молями пентахлорида фосфора получили:

Трихлорангидрид α -хлор- α -фосфонпропионовой кислоты (4). Выход

15 %, т.кип. 72-74 °С (1 мм рт.ст.). Найдено, %: С 18.62; Н 1.22; Р 12.34; Cl 55.37 $C_3H_3PO_2Cl_4$. Вычислено, %: С 18.75; Н 1.17; Р 12.11; Cl 55.46;

Дихлорангидрид α -метил- β -хлор- β -этоксивинилфосфоновой кислоты (5), выход 43 %, т.кип. 101-103 °С (1 мм рт.ст.). Найдено, %: С 25.37; Н 3.76; Р 13.13; Cl 44.65 $C_5H_8PO_2Cl_3$ Вычислено, %: С 25.26; Н 3.36; Р 13.05; Cl 44.84.

Триэтиловый эфир α -фосфонпропионовой кислоты (6) синтезировали по реакции Арбузова - реакцией 1 моля α -бромэтилпропионата с 1 молем триэтилфосфита в кипящем толуоле (2 ч). Выход 2.4 г (85%), т.кип. 99-100 °С (1 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4285. Найдено, %: С 45.54; Н 8.12; Р 12.87 $C_9H_{19}PO_5$ С 45.37; Н 7.98; Р 13.02.

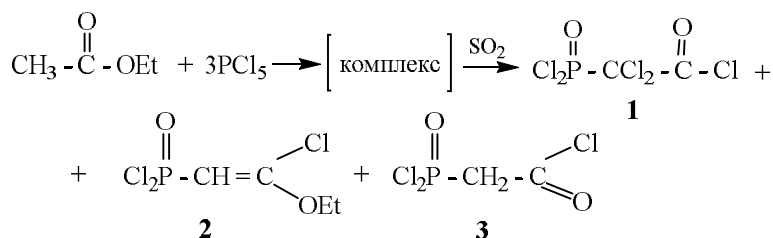
Спектр ПМР ($DMCO-d_6$, δ , м.д.): 1.24 м (12Н, 4 CH_3), 3.11 м (1Н, $P-CH$), 4.06 м (6Н, 3 OCH_2).

Триэтиловый эфир фосфонукусной кислоты (7). В аналогичных условиях из 1 моля бромэтилацетата и 1 моля триэтилфосфита получили соединение 7. Выход 2.6 г (81%), т.кип. 90-92 °С (1 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4310.

Результаты и обсуждение

Подробное изучение реакций фосфорилирования сложных эфиров пентахлоридом фосфора с привлечением ЯМР-спектроскопии привело к установлению некоторых закономерностей, а именно, схемы образования конечных продуктов. Так, ранее образование

трихлорангидридов фосфонхлоркарбоновых кислот рассматривался как процесс хлорирования винилфосфонатов, которые образуются при непосредственном фосфорилировании сложных эфиров пентахлоридом фосфора [1].



Однако, при тщательном исследовании продуктов фосфорилирования этилацетата с трехкратным избытком пентахлорида фосфора из реакционной среды, наряду с

трихлорангидридом фосфондихлоруксусной кислоты (1), смеси изомеров дихлорангидрида β -хлор- β -этокси-винилфосфоновой кислоты (2), был выделен

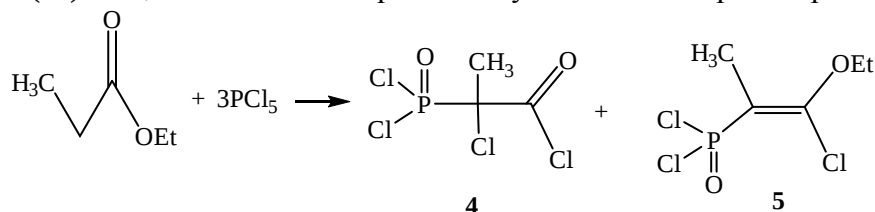
трихлорангидрид фосфонуксусной кислоты (3), структура которого была установлена на основании данных ЯМР-спектроскопии.

В спектре ЯМР ^1H дублет с δ 3.7 м.д. и ^2J 18.9 Гц подтверждает наличие метиленового звена соединения 3. В спектре ЯМР ^{13}C имеется дублет с δ 164 м.д., ^2J 48 Гц, что доказывает наличие в молекуле хлорангидридного фрагмента.

Обработка продукта (3) избытком пятихлористого фосфора в бензоле при температуре 50–60 °С (12 ч) не приводит к образованию соединения 1, тем самым исключается вероятность образования трихлорангидрида 1 из соединения 3 в процессе фосфорилирования ацетатов пентахлоридом фосфора, хотя такая вероятность предполагалась [1,3,4]. Очевидно, промежуточное соединение $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{--CH}_2\text{--C}(\text{Cl})_2\text{OEt}$, которое

образуется при фосфорилировании этилацетата пентахлоридом фосфора, одновременно подвергается деалкилированию в трихлорангидрид (3) и ступенчатому дегидрохлорированию–хлорированию в соединение $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{--CCl}_2\text{--CCl}_2\text{--OEt}$, который деалкилируется в трихлорангидрид (1).

В отличие от этилацетата, фосфорилирование этилового эфира пропионовой кислоты пятихлористым фосфором дает только два продукта: трихлорангидрид α -хлор- α -фосфонпропионовой кислоты (4) и дихлорангидрид α -метил- β -хлор- β -этоксивинил-фосфоновой кислоты (5) в виде одного геометрического изомера. Все теоретические предпосылки говорят в пользу Р,О-транс конфигурации в полученном дихлорангидриде.



Соединения 4 и 5 были выделены и охарактеризованы.

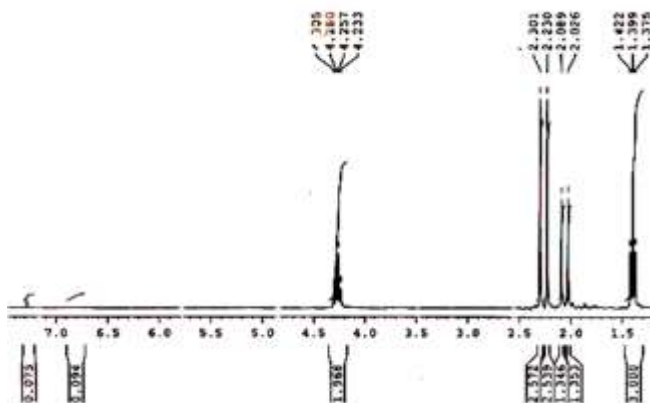


Рис.1а. ПМР-спектр смеси соединений трихлорангидрида α -хлор- α -фосфонпропионовой кислоты (4) и дихлорангидрида α -метил- β -хлор- β -этоксивинил-фосфоновой кислоты (5)

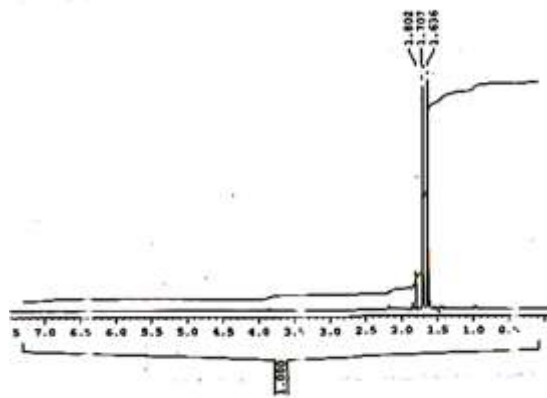


Рис.1б. ПМР-спектр трихлорангидрида α -хлор- α -фосфонпропионовой кислоты (4)

Изучение продуктов реакции этилпропионата с пентахлоридом фосфора методом ЯМР ^1H и ^{13}C подтвердило строение каждого продукта, как в смеси, так и в индивидуальном виде. В спектре ПМР смеси соединений **4** и **5** (рис.1а) протонам метильных групп в α -положении соответствует два дублета с параметрами 2.08 м.д., $^2J_{\text{HP}}$ 18.9 Гц и 2.23 м.д. $^2J_{\text{HP}}$ 21.8 Гц, а протоны этоксигруппы прописываются в виде триплета с δ 1.39 м.д.,

3J 6.9 Гц (CH_2) и квартета с δ 4.25 м.д., $^3J_{\text{HH}}$ 7.5 (OCH_2). Для спектра ПМР соединения **4** (рис.1б), выделенного из смеси путем вакуумной перегонки, характерен только один сигнал в виде дублета 1.80 м.д., $^3J_{\text{PH}}$ 21.3 Гц. Спектр ЯМР ^{13}C соединения **4** (рис.2а) (δ м.д., J в Гц): 24.21, 29.70, 76.89, 168. Спектр ЯМР ^{13}C смеси соединений **4** и **5** (рис.2б): 14.28, 15.66, 24.42, 69.86, 75.39, 108.39, 110.05, 156.12, 168.05.

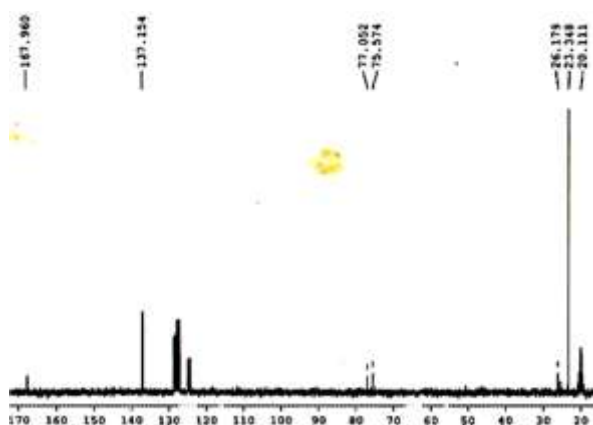


Рис.2а. ЯМР ^{13}C спектр трихлорангидрида α -хлор- α -фосфонпропионовой кислоты (**4**)

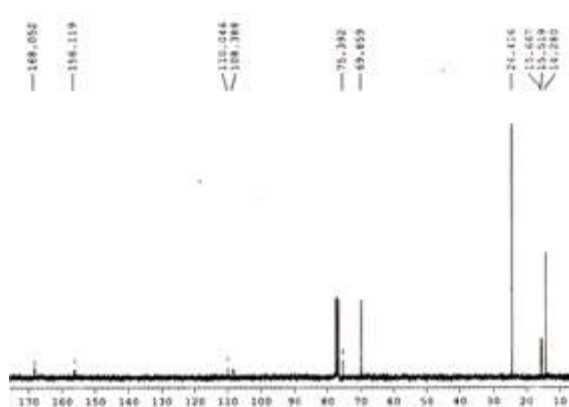
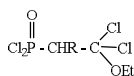


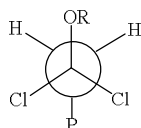
Рис.2б. ЯМР ^{13}C спектр смеси трихлорангидрида α -хлор- α -фосфонпропионовой кислоты (**4**) и дихлорангидрида α -метил- β -хлор- β -этоксивинилфосфоновой кислоты (**5**)

При рассмотрении причин образования геометрических изомеров элиминированием промежуточного продукта



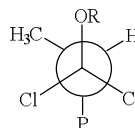
крайне важным

является вопрос конформационного состояния последнего. При $\text{R}=\text{H}$ (а),



а

конформационное состояние позволяет дегидрохлорирование в двух направлениях, что приводит к образованию смеси двух геометрических изомеров, в то время как при $\text{R}=\text{CH}_3$ (б) реализуется одно направление элиминирования, приводящее к одному изомеру.



б

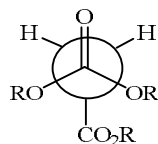
Обращают на себя внимание некоторые особенности спектров ЯМР ^1H и ^{13}C триэтилового эфира α -фосфонпропионовой (**6**) и фосфонуксусной (**7**) кислот. Как и следовало ожидать, протоны метиленового

звена при фосфоре в соединении **7**, являются эквивалентными и дают один сигнал с δ 3.2 м.д. в виде дублета, тогда как α -протон в фосфорильной группе соединения **6** дает два одинаковых

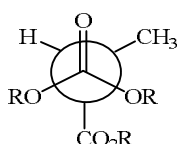
мультиплета с одинаковой интенсивностью в области 3.11 и 3.28 м.д.

Первоначально можно было предположить, что это различие в спектрах обусловлено наличием одного ассиметричного углеродного атома (наличие двух пространственных изомеров - энантиомеров) в составе соединения **6**. Однако, эта версия не находит литературного подтверждения [6]. Видимо,

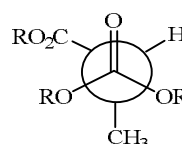
в основе этого явления лежат конформационные особенности этого соединения. Так, рассмотрение конформации соединения **7(в)** наглядно показывает эквивалентность метиленовых протонов (для соединения **7** реализуется преимущественно одна устойчивая конформация), в то время как в соединении **6** возможно динамическое равновесие двух изомеров **г, д**:



В



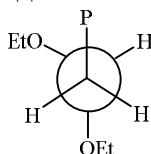
Г



Д

Правомерность этого предположения подтверждается еще и тем, что в синтезированных ацеталах $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$ этоксигруппы при углеродном атоме являются неэквивалентными в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C , каждая

этоксигруппа проявляется в виде триплета и квартета, что, видимо, обусловлено наличием, по крайней мере, двух конформационных форм, в которых этоксигруппы по-разному экранированы.



References

1. Ismailov V.M., Zyкова T.V., Moscow V.V., Novruzov S.A., Razumov A.I., Akhmedov, Sh.T., Salakhutdinov R.A. PCl_5 Alkyl Acetate Phosphorylation Scheme. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 1973, vol. 43., no.6, p. 1247.
2. Ismailov V.M., Adnan Aydin. Reaction of phosphorus pentachloride with lactones. *Phosphorous, Sulfur and Silikon*. 1999, vol. 149, p. 137.
3. White J.D., Jensen M.S. Synthesis of 1,3-dienes of (E,Z) configuration by a three-component coupling strategy. *Tetrahedron*. 1995, vol.51, p.5743.
4. Vinogradov V.M., Dalinger I.L., Starosotnikov A.M., Shevelev S.A. Synthesis of 4,6-dinitro-3-R-benzo[d]isoxazoles and their transformations under the action of nucleophiles. *Russ. Chem. Bull.*, 2001, vol.50, p.4643.
5. Afonin A.V., Ushakov I.A. A simple method for setting up ketoximes and their derivatives according to ^{13}C NMR spectra. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2000, vol. 36, no. 12, p.1831.
6. Prech E., Bulmann F., Affolter L. Determination of the structure of organic compounds. Moscow: Mir Publ., 2006, 439p.

**NEW ASPECTS OF ESTER PHOSPHORILATION REACTION WITH PHOSPHORUS
PENTACHLORIDE AND CONFORMATIONAL PECULARITIES OF
CONVERTON PRODUCTS**

**G.E. Allahverdiyeva, V.M. Ismayilov, I.A. Mamedov, R.A. Gasymov,
M.A. Akhundova, N.N. Yusubov**

*Baku State University
23, Khalilov str., AZ-1148, Baku, Azerbaijan
Tel. 994 50 5452002, e-mail: yniftali@gmail.com*

It has been obtained and characterized the products of the reaction of phosphorous pentachloride with esters that are the mixture of geometric isomers of dichloroanhydrides of β -chloro- β -alkoxyvinylphosphonic acid, which are intermediates in formation of threechloroanhydrides of phosphonchlorocarboxylic acid. It was established, that in excess of phosphorous pentachloride, ethylacetate forms as products showed above so threechloroanhydride of phosphonoacetic acid. Proposed the sequence of obtaining of threechloroanhydrides of phosphonoacetic acid. In opposite of ethylacetate, phosphorylation of ethyl ester of propionic acid with phosphorous pentachloride gives only two products: threechloroanhydride of α -chloro- α -phosphonpropionic acid and dichloroanhydride of α -methyl- β -chloro- β -etoxyvinylphosphonic acid in the form of just one geometric isomer, that were separated and characterized. Formation of every vinylphosphonate can be explained by conformational feature of intermediates phosphorylation. On the base of these reasonings, ^1H and ^{13}C NMR spectras of theeethyl ester of α -phosphonpropionic acid and diethylacetal of phosphonoacetic aldehyde were analyzed and using conformational characteristics of called phosphonates an explanation of ambiguity of spectras is given.

Keywords: phosphorous pentachloride, phosphonoacetic acid, geometric isomers, conformational peculiarities.

**PENTAXLORİD FOSFORUN MÜRƏKKƏB EFİRLƏRLƏ REAKSİYASINA
YENİ YANAŞMA ASPEKTİ VƏ ÇEVİRİLMƏ MƏHSULLARININ
KONFORMASIYADAN ASILLIĞI**

**G.E. Allahverdiyeva, V.M. İsmayilov, İ.Ə. Məmmədov, R.A. Qasimov,
M.A. Axundova, N.N. Yusubov**

*Bakı Dövlət Universiteti
AZ-1148, Bakı, Z.Xəlilov 23
Tel. 994 50 5452002, e-mail: yniftali@gmail.com*

Pentaxlorid fosforun mürəkkəb efirlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyasından fəqonkarbon-, mono- və dixlorokarbon turşularının trixloranhidridi, eləcə də β -xlor- β -alkoksivinilfosfonun həndəsi izomer qarışığı alınmışdır. Aralıq adduktun konfomasiyası əsasında sonuncunu əmələ gəlməsinin sxemi təklif edilmişdir.

Açar sözlər: *pentaxloridfosfor, həndəsi izomerlər, etilpropionat, konformasiya*