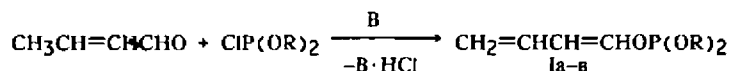


**ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ХЛОРФОСФИТАМИ  
КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА**

*Д.М.Маленко, Н.В.Симурова, А.Д.Синица*

Ранее было показано, что альдегиды, содержащие в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе атом водорода, реагируют с хлоридами фосфора в присутствии оснований с образованием соответствующих виниловых эфиров [1].

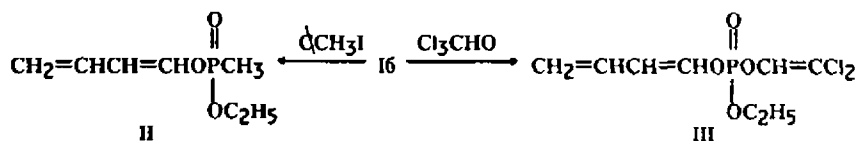
В настоящей работе на примере кротонowego альдегида показано, что взаимодействие  $\alpha, \beta$ -непредельных альдегидов с хлорфосфитами в присутствии триэтиламина приводит к отрыву протона у  $\gamma$ -углеродного атома и образованию бутадиенилфосфитов (I). Реакция протекает в жестких условиях, при длительном нагревании (16 ч, 90°C) реагентов в избытке триэтиламина.



B = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N; (OR)<sub>2</sub>=OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O (a), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (б), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (в).

Бутадиенилфосфиты (I) — перегоняющиеся в вакууме жидкости, медленно полимеризующиеся при хранении. Их строение подтверждается данными ПМР, ЯМР <sup>31</sup>P, ИК спектроскопии. Спектральные характеристики бутадиенилфосфи-

тов свидетельствуют о том, что в результате реакции образуется смесь Z- и E-изомеров (ср. [2]). Химические свойства фосфитов (I) характерны для соединений с трехкоординированным атомом фосфора.



Бутадиенилфосфит (I6) легко реагирует с иодистым метилом, хлоралем с образованием соответственно метилфосфоната (II) и винилбутадиенилфосфата (III).

2-(1,3-Бутадиенил)окси-1,3,2-диоксафосфолан (Ia). К смеси 0.1 моля кротонового альдегида и 0.15 моля триэтиламина прибавляли по каплям 0.1 моля этилендиоксихлорфосфита. Реакционную смесь выдерживали 1 ч при 20°C и 16 ч при 80–90°C, затем разбавляли 30 мл диэтилового эфира, солянокислую соль триэтиламина отфильтровывали. После удаления растворителя продукт перегоняли. Выход 40%. Т. кип. 84–85°C (12 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5452. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1606, 1665, 1697 (C=C=C=C). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 3.988 м, 4.188 м (4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, Z и E соответственно), 4.85–5.15 м, 5.25–5.40 м, 5.75–5.90 м, 6.00–6.30 м, 6.45–6.65 м (5H, CH<sub>2</sub>=CHCH=CH, Z и E). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P,  $\delta$ , м. д.: 131.97 — E-изомер, 131.52 — Z-изомер. Соотношение изомеров Z:E = 42:58. Найдено, %: P 18.96. C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>P. Вычислено, %: P 19.34.

O,O-Диэтил-O-(1,3-бутадиенил)фосфит (I6) получен аналогично. Выход 47%. Т. кип. 84–85°C (12 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4651. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1610, 1660 (C=C=C=C). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1.230 т, 1.265 т (6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, Z и E соответственно), 3.891 м, 4.092 м (4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, Z и E), 4.85–5.15 м, 5.25–5.40 м, 5.75–5.95 м, 6.10–6.30 м, 6.60–6.80 м (5H, CH<sub>2</sub>=CHCH=CH, Z и E). Соотношение изомеров Z:E = 65:35. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P,  $\delta$ , м. д.: 133.67 (усредненный сигнал). Найдено, %: P 16.88. C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>P. Вычислено, %: P 16.29.

O,O-Дифенил-O-(1,3-бутадиенил)фосфит (Iв) получен аналогично. Выход 45%. Т. кип. 164–165°C (0.5 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5772. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1600, 1655 (C=C=C=C). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 4.90–5.20 м, 5.35–5.55 м, 5.90–6.30 м, 6.55–6.80 м (5H, CH<sub>2</sub>=CHCH=CH, Z и E), 7.054 м, 7.221 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Z и E соответственно). Соотношение изомеров Z:E = 57:43. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P,  $\delta$ , м. д.: 127.61 (усредненный сигнал). Найдено, %: P 11.11. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>P. Вычислено, %: P 10.82.

O-Этил-O-(1,3-бутадиенил)метилфосфонат (II). К 0.02 моля фосфита (I6) прибавляли 0.03 моля иодистого метила. Смесь выдерживали 6 ч при 40°C, затем перегоняли. Выход 74%. Т. кип. 105–106°C (12 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4615. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1613, 1665 (C=C=C=C). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1.255 т (3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.487 д (3H, CH<sub>3</sub>P, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> 17.8 Гц), 4.06 м (2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.95–5.25 м, 5.35–5.50 м, 5.85–6.25 м, 6.60–6.80 м (5H, CH<sub>2</sub>=CHCH=CH). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P,  $\delta$ , м. д.: 28.78. Найдено, %: P 17.16. C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>P. Вычислено, %: P 17.58.

O-Этил-O-(2,2-дихлорвинил)-O-(1,3-бутадиенил)фосфат (III). К 0.02 моля фосфита (I6) прибавляли по каплям 0.02 моля хлорала при 10°C. Смесь выдерживали 2 ч при 20°C, затем перегоняли. Выход 70%. Т. кип. 93–95°C (0.5 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4776. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1615, 1665 (C=C=C=C). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1.332 м (3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.235 м (2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 5.0–5.35 м, 5.50–5.65 м,

6.0—6.40 м, 6.60—6.80 м ( $5\text{H}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 6.961 д ( $1\text{H}$ ,  $\text{CH}=\text{CCl}_2$ ,  $^3\text{J}_{\text{H}} 6.4$  Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.:  $-8.14$ . Найдено, %:  $\text{Cl}$  25.70;  $\text{P}$  11.88.  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}$ . Вычислено, %:  $\text{Cl}$  25.96;  $\text{P}$  11.64.

ИК спектры измерены на приборе UR-20 (тонкий слой), спектры ПМР — на приборе Gemini-200 Varian (200 МГц) в растворе  $\text{CDCl}_3$ , (внутренний стандарт — ГМДС), спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  — на приборе Bruker WP-200 (80.06 МГц) в растворе  $\text{CCl}_4$  (внешний стандарт — 85%-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

#### Список литературы

- [1] Гефтер Е.Л., Кабачник М.И. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 114. Вып. 3. С. 541-544.  
[2] Макин С.М., Кругликова Р.И., Шаврыгина О.А., Чернышев А.И., Попова Т.П., Неуен Фьонг Тунг // ЖОрХ. 1982. Т. 18. Вып. 2. С. 287-292.

Институт органической химии Академии наук Украины. Киев  
Поступило в Редакцию 20 ноября 1991 г.