

Реакции α,β -непредельных фосфорорганических соединений с хлористым сульфурилом

© Митрасов*⁺ Юрий Никитич, Савинова Надежда Петровна,

Чигарова Наталья Андреевна, Смолина Ирина Николаевна,

Кондратьева Оксана Викторовна и Фролова Мария Александровна

Кафедра биоэкологии и химии. Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева. ул. К. Маркса, 38. г. Чебоксары, 428000. Чувашская Республика. Россия.

Тел. (8352) 45-68-45. E-mail: mitrasov_un@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺ Поддерживающий переписку

Ключевые слова: пентахлорид фосфора, 1-алкенилтрихлорфосфоний гексахлорфосфаты, производные 1-алкенилфосфоновых кислот, хлористый сульфурил, ИК, ЯМР ¹H и ³¹P спектроскопия.

Аннотация

В данном сообщении приведены результаты по изучению реакций хлористого сульфурила с α,β -непредельными фосфорорганическими соединениями, в качестве которых были использованы аддукты пятихлористого фосфора и нуклеофилов формулы $R'CH=C(R)PCl_3^+PCl_6^-$ (**1**), 1-алкенил- и 2-аллилоксиэтилендихлорфосфонаты, а также *O,O*-диалкил-2-аллилоксиэтиленфосфонаты. Установлено, что при действии хлористого сульфурила на соединения формулы **1** происходит хлорирование кратной связи и превращение трихлорфосфониевой группы в дихлорфосфорильную. Показано, что строение продуктов реакции зависит от природы заместителей при двойной связи. Так, при $R = H$ и $R' = C_2H_5O$, C_6H_5 гексахлорфосфаты **1** по данным ИК, ЯМР ¹H и ³¹P спектров превращаются в дихлорангидриды 2-этокси (или 2-фенил)-1,1,2-трихлорэтилфосфоновых кислот. При отсутствии атома водорода в α -положении аддуктов (**1**) образуются замещенные 1,2-дихлорэтилендихлорфосфонаты в виде смеси диастереомеров. При наличии в аддукте **1** двойных связей различного типа ($R = H$, $R' = CH_2-CH=CH_2$) хлорированию подвергается аллильная группа, что приводит к получению дихлор-ангидрида 2-(2,3-дихлорпропокси)этиленфосфоновой кислоты. Показано, что аддукты пятихлористого фосфора с тетрагидрофураном и γ -бутиролактоном по-разному реагируют с хлористым сульфурилом. Так, аддукт тетрагидрофурана при этом превращается в дихлорангидрид 2,3-дихлортетрагидрофуран-3-илфосфоновой кислоты, образующийся в виде смеси диастереомеров. Он также был получен хлорированием 2,3-дигидрофуран-4-илдихлорфосфоната хлористым сульфурилом. В случае γ -бутиролактона происходит раскрытие цикла, что приводит к образованию хлорангидрида 2,4-дихлор-2-дихлорфосфорилбутановой кислоты. К такому же результату приводит действие хлористого сульфурила на дихлорангидрид 5-хлор-2,3-дигидрофуран-4-илфосфоновой кислоты. Винил- и 2-аллилоксиэтилендихлорфосфонаты, в отличие от 1-гексенил-, стирил- и 2-метил-2-фенилэтилендихлорфосфонатов, подвергаются хлорированию хлористым сульфурилом. В случае 2-аллилоксиэтилендихлорфосфоната в зависимости от мольного соотношения реагентов в реакцию вступает аллильная (1:1) или одновременно аллильная и этенильная группы (1:2-3). *O,O*-Диалкил-2-аллилоксиэтиленфосфонаты реагируют с хлористым сульфурилом при мольном соотношении реагентов, равном 1:3, с образованием 2-(2,3-дихлорпропокси)-1,1,2-трихлорэтилфосфонатов.