

Э. Е. НИФАНТЬЕВ, И. С. НАСОНОВСКИЙ

**СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ РЕАКЦИЙ 1,3-БУТИЛЕНФОСФИТА**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 4 X 1971)

В химии фосфорорганических соединений большое значение имеют двухзамещенные эфиры фосфористой кислоты ( $^{1-3}$ ). Эти вещества стали объектами фундаментальных структурных и синтетических исследований, которые широко развиваются и в настоящее время. Дальнейший прогресс в изучении двухзамещенных эфиров фосфористой кислоты, равно как и других гидрофосфорильных соединений, затруднен крайней ограничен-

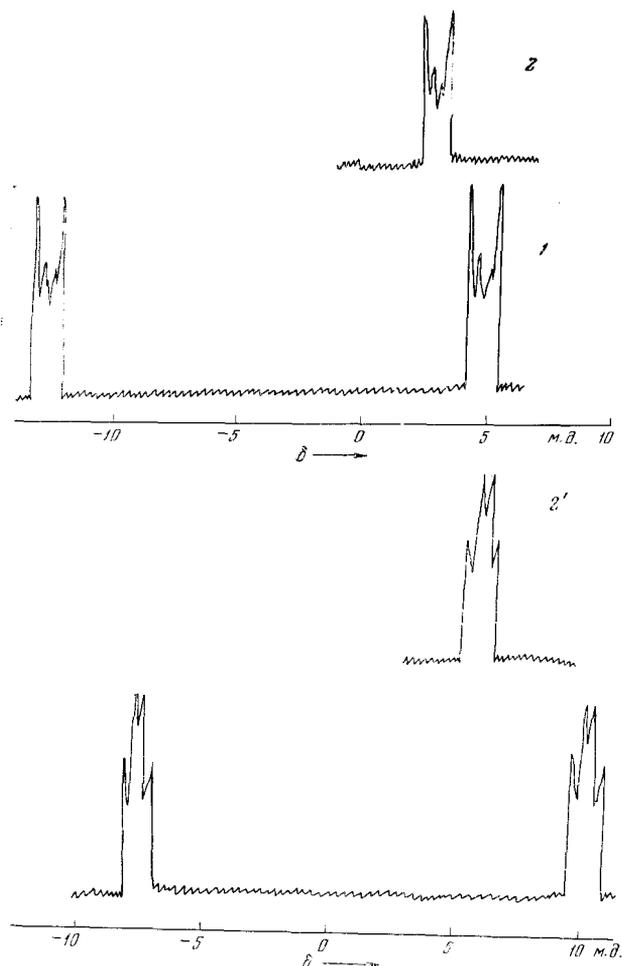
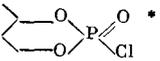
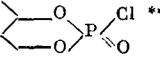
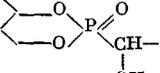
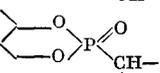


Рис. 1. Спектры я.м.р.  $P^{31}$  1,3-бутиленфосфита (1 — стабильный, 1' — лабильный стереоизомер) и 1,3-бутиленхлорфосфата, полученного из стабильного (2) и из лабильного (2') стереоизомера 1,3-бутиленфосфита

Таблица 1

## Синтез стереоизомерных 1,3-бутиленхлорфосфатов и 1,3-бутилен-β,β,β-трихлорэтилолфосфонатов

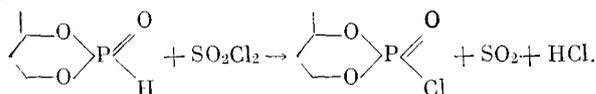
Соединение	Выход, %	Т. кип., °C	Т. пл., °C (1 мм)	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			δ P <sup>rel</sup> , м.д.
						С	Н	Р		С	Н	Р	
	62	124—125	—	1,3780	1,4608	27,90	4,62	18,10	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> PCl	28,20	4,70	18,20	+5,5
	63	125—126	—	1,3781	1,4606	28,10	4,67	18,00	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> PCl	28,20	4,70	18,20	+2,9
	84	—	155—156	—	—	25,47	3,50	10,90	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> PCl <sub>3</sub>	25,45	3,58	10,95	-8,7
	85	—	200—201	—	—	25,58	3,54	10,81	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> PCl <sub>3</sub>	25,45	3,58	10,95	-7,4

\* Продукт получен из лабильного стереоизомера 1,3-бутиленфосфита.

\*\* Продукт получен из стабильного стереоизомера 1,3-бутиленфосфита.

ностью данных о стереохимии их превращений, затрагивающих фосфорный центр.

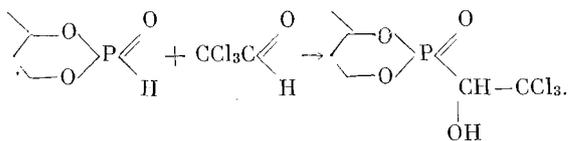
Нам представляется перспективным начать изучение этой проблемы на примере реакций несимметричных 1,3-алкиленфосфитов, которые недавно получены в виде устойчивых стереоизомерных форм<sup>(5)</sup>. В качестве первого этапа исследования мы избрали выяснение стереохимического результата двух реакций, характерных для гидрофосфорильных веществ, одна из которых (хлорирование) протекает по гомолитическому, а другая (окситрихлорэтирование) — по гетеролитическому механизму. При действии хлористого сульфурила на оба стереоизомерные 1,3-бутиленфосфиты в диоксане при 20° с хорошими выходами синтезированы 1,3-бутиленхлорофосфаты



В каждом из опытов получены индивидуальные вещества, которые различаются по химическому сдвигу  $\delta P^{31}$  на 2,6 мд. Таким образом, мы впервые показали, что реакции замещения водорода на хлор проходят стереоспецифично. Этот результат имеет принципиальное значение не только в теоретическом, но и в препаративном отношении, поскольку индивидуальные стереоизомерные 1,3-алкиленхлорофосфаты другими способами не получают. Так, например, при взаимодействии хлорокси фосфора с 1,3-бутандиолом образуется примерно равная смесь двух стереоизомеров 1,3-бутиленхлорофосфита, которую разделить на индивидуальные вещества не представляется возможным.

Изучение спектров я.м.р.  $P^{31}$  (спектры снимали на приборе JNM-4H-100) полученных хлорофосфатов показало существенное сходство характера сигналов у исходных фосфитов и продуктов их хлорирования (см. рис. 1). Это обстоятельство, вероятно, свидетельствует в пользу вывода о сохранении конфигурации у фосфора при гомолитическом замещении.

При обработке стереоизомерных 1,3-бутиленфосфитов хлоралем в диоксане при 20° также с хорошими выходами получены индивидуальные 1,3-бутилен- $\beta, \beta, \beta$ -трихлорэтилолфосфонаты, различающиеся по температурам плавления и спектрам я.м.р.  $P^{31}$ .



Следовательно, и в случае гетеролитического механизма реакция проходит стереонаправленно. Свойства синтезированных стереоизомерных соединений приведены в табл. 1.

Авторы приносят благодарность А. А. Борисенко за снятие спектров я.м.р.  $P^{31}$  и помощь в работе.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
30 IX 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Реакция и методы иссл. орг. соед., книга 13, М., 1964, стр. 267. <sup>2</sup> А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Э. А. Ишмаева, там же, книга 19, М., 1968, стр. 7. <sup>3</sup> Э. Е. Нифантьев, Химия фосфорорганических соединений, М., 1971, стр. 13. <sup>4</sup> G. Doak, L. Freedman, Chem. Rev., **61**, 31 (1961). <sup>5</sup> Э. Е. Нифантьев, А. А. Борисенко и др., ДАН, **196**, 121 (1971).