ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXI, № 9, 1968

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТИЛЕНХЛОРФОСФИТА С ХЛОРОПРЕНОМ

А. А. ГЕВОРКЯН и А. А. МАНУКЯН

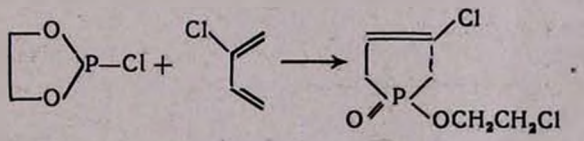
Реакция хлорфосфитов и хлорфосфинов с диеновыми углеводородами [1, 2] в настоящее время интенсивно изучается. Это вызвано как легкостью получения пятичленных гетероциклических соединений с атомом фосфора в цикле, так и биологической активностью, обнаруженной у некоторых их производных [3].

Интересно, что реакция таких доступных хлорфосфитов, как этиленхлорфосфит и пирокатехинхлорфосфит, широко изученная на примерах многих диеновых систем, в том числе и малодоступных, до сих пор не исследована с хлоропреном.

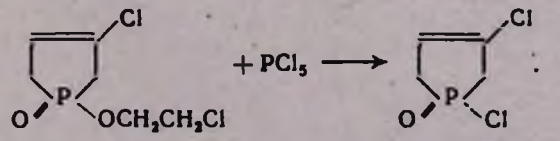
Нам показалось интересным изучить эту реакцию.

Нагревание компонентов в условиях, описанных в литературе [4], показало, что реакция приводит почти только к образованию полимера, в то время как аналогичная реакция хлоропрена с пропиленхлорфосфитом дает хороший выход мономерного продукта [4].

Наши исследования показали, что мономерный продукт можно получить и при реакции хлоропрена с этиленхлорфосфитом, если проводить реакцию в присутствии гидрохинона:



Данные ИК-спектра и ЯМР показывают, что строение полученного соединения сходно со строением аддукта, полученного из этиленхлорфосфита и бутадиена-1,3 [5]. Он легко реагирует с пятихлористым фосфором с образованием продукта замещения хлорэтокси группы на хлор по схеме:



Полученный хлорангидрид устойчив и способен вступать в различные реакции по связи P—Cl. В частности он реагирует с аминами, а также легко поликонденсируется с ацетатами переходных металлов.

Интересно отметить, что в описанных условиях 2,3-дихлорбутадиен-1,3 с этиленхлорфосфитом дает только сополимер с высоким выходом.

Полимерные продукты нами не исследовались.

Экспериментальная часть

1-(β-Хлорэтокси)-3-хлор-3-фосфолен-1-оксид. Смесь 63 г (0,5 моля) этиленхлорфосфита, 44 г (0,5 моля) свежеперегнанного и стабилизированного хлоропрена и 3 г хлористого цинка нагревали в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 30 часов. После распаивания ампулы содержимое подвергли разгонке. Выделили 11,5 г этиленхлорфосфита и 33 г (37,5%) вещества с т. кип. 168°/1 *мм*, d_4^{20} 1,4033, n_D^{20} 1,5125. MR_D найдено 46,48, вычислено 46,71. Найдено %: C 33,82, H 4,60, P 14,68. $C_6H_9Cl_2O_2P$. Вычислено %: C 33,48, H 4,16, P 14,41.

ИК-спектр: $\nu_{C=C}$ 1630 $см^{-1}$, $\nu_{C-P}\nu$ 1288 $см^{-1}$, $\nu_{P=O}$ 1252 $см^{-1}$, ν_{P-O-C} 1032 $см^{-1}$

Окись 1,3-дихлор-3-фосфолена. К 10 г (0,046 моля) 1-(β-хлорэтокси)-3-хлор-3-фосфоленоксида-1 добавили 10 г (0,046 моля) пятихлористого фосфора и нагревали с обратным холодильником при температуре 80—90° в течение трех часов. Разгонкой реакционной смеси выделили 3,8 г (48,7%) вещества с т. кип. 140—143°/13 *мм*; d_4^{20} 1,4700, n_D^{20} 1,5405, MR_D найдено 36,47, вычислено 36,17. Найдено %: C 27,80, H 3,42, P 17,30. $C_4H_5Cl_2OP$. Вычислено %: C 28,02, H 2,92, P 18,12.

Анилид, т. пл. 136° (из воды). Найдено %: N 6,19. $C_{10}H_{11}ClNOP$. Вычислено %: N 6,16.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. B. Mak Cormack*, патент США, 2,663,737; С. А. 49, 760 (1955).
2. *Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская*, „Химия и применение фосфорорганических соединений", АН СССР, Москва, 1962 г., стр. 153.
3. *А. О. Визель, М. А. Зверева, К. М. Ивановская, И. А. Студенцова, В. Г. Дунаев, М. Г. Берим*, ДАН СССР, 160, 826 (1963).
4. *Н. А. Разумова, А. А. Петров*, ЖОХ, 31, 3144 (1961).
5. *Н. А. Разумова, А. А. Петров* ЖОХ, 33, 783 (1963).