

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 546.185 + 547.379

СИНТЕЗ ФОСФОРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
2,3,4-ТРИХЛОРТИОФЕНА

Н. Ю. ГРИГОРЯН, А. С. ПОГОСЯН, С. А. ОВСЕПЯН, А. М. ТОРГОМЯН,
Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

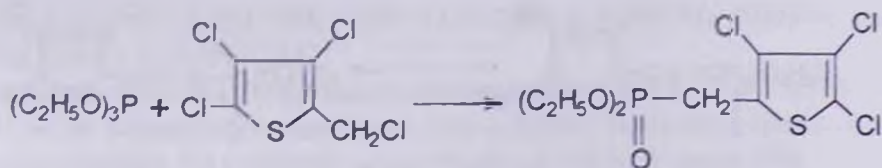
Поступило 5 XII 1995

Известно, что фосфорорганические средства защиты растений постепенно вытесняют все остальные классы пестицидов, в том числе такие широко известные пестициды, как хлорорганические. Это объясняется, с одной стороны, их персистентностью, т.е. легкой усваиваемостью обитателями почвы, с другой стороны — широкой избирательностью их действия. Известно большое количество фосфорорганических соединений, высокотоксичных для вредных организмов и совершенно безвредных для полезных.

В последнее время в поисках фосфорорганических средств защиты растений все большее внимание уделяется гетероциклическим соединениям с фосфорсодержащей функцией в боковой цепи. Соединения эти причисляются к пестицидам нового поколения.

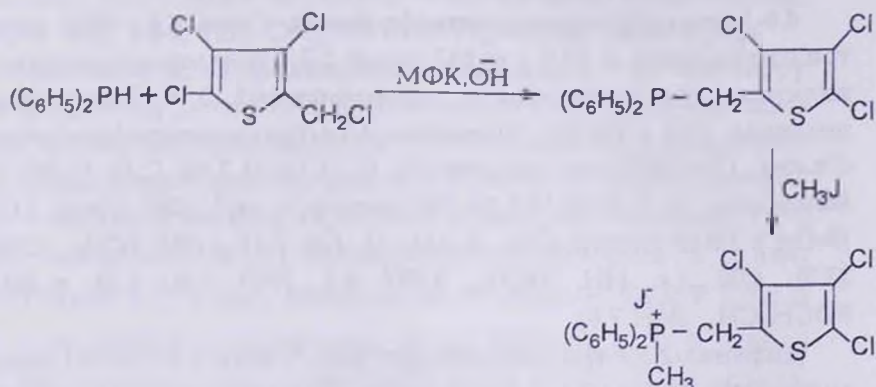
Исходя из сказанного и доступности 2,3,4-трихлортиофена нами синтезирован ряд его фосфорных производных.

Так, взаимодействием 2,3,4-трихлортенилхлорида с триэтилфосфитом в результате арбузовской перегруппировки получен 0,0-диэтил-2,3,4-трихлортенилфосфонат с выходом 73%.

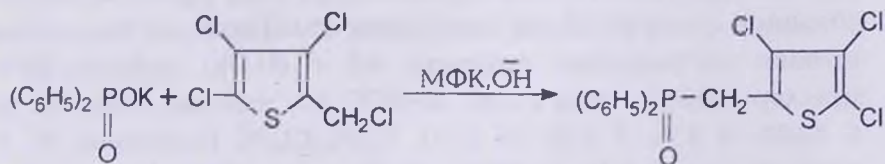


Осуществить синтез того же соединения из диэтилфосфита в присутствии межфазных катализаторов не удалось из-за осмоления в условиях реакции.

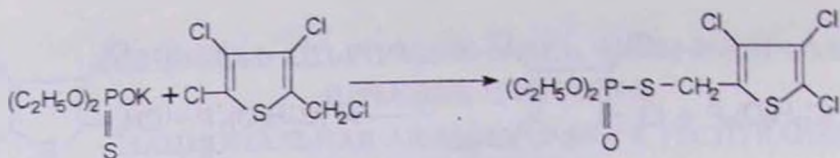
Однако в тех же условиях в системе жидкость-жидкость из 2,3,4-трихлортенилхлорида было получено дифенилфосфиновое производное, переведенное под действием метилиодида в соответствующую четвертичную соль фосфония.



Аналогично осуществлен синтез соответствующего дифенилтрихлортенилфосфиноксида из дифенилфосфиноксида.



Взаимодействием того же замещенного тенилхлорида с 0,0-диэтилтиофосфатом калия получен 0,0-диэтил-2,3,4-трихлортенилтиолофосфат.



Согласно данным испытаний, проведенных во ВНИИХСЗР, все полученные соединения обладают активностью, приближающейся к активности эталонных соединений.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20", спектры ПМР — на "Perkin-Elmer-R12B" с рабочей частотой 60 МГц.

2,3,4-Трихлортиофен получен по прописи [1].

0,0-Диэтил-2,3,4-трихлортенилфосфонат. Смесь 8,3 г (0,05 моля) триэтилфосфита и 17,9 г (0,073 моля) 2,3,4-трихлортенилхлорида кипятили при интенсивном перемешивании 5 ч. Перегонкой получили 12,3 г (73,1%) 0,0-диэтил-2,3,4-трихлортенилфосфоната с т. кип. 150-159°/1 мм. Найдено, %: С 31,75; Н 3,95. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{PSCl}_3$. Вычислено, %: С 32,0; Н 3,55. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1265 (P=O), 1170 (P-O-C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м.д.: (J, Гц): 2,51 д (2H, PCH_2 , 2JPH 23,3), 4,08 д.к. (4H, OCH_2 , 3JPH 9,5, JHH 7,0), 1,25 т. (6H, POCH_2CH_3 , JHH 7,0).

Дифенил-2,3,4-трихлортенилфосфин. Смесь 2,5 г (0,013 моля) дифенилфосфина, 3,1 г (0,013 моля) 2,3,4-трихлортенилхлорида, 1,5 г (0,013 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ и 5 мл ТГФ кипятили на водяной бане в течение часа. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры отделили органический слой, промыли дегазированной водой (2×10 мл), высушили сульфатом магния. После отгонки растворителя получили 4,6 г (91,7%) дифенил-2,3,4-трихлортенилфосфина с т. пл. 40-42°C (из этанола). Найдено, %: С 52,91; Н 3,23; Р 8,50; Cl 27,11. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 52,91; Н 3,11; Р 8,04; Cl 27,62. ПМР спектр, C_6D_6 , δ , м.д.: 2,8 д (2H, CH_2 , 2JPH 2,6 Гц), 6,5-7,1 м. (10H, C_6H_5).

Из 2,7 г дифенил-2,3,4-трихлортенилфосфина, 1 г метилотида в 5 мл абсолютного эфира получили 3,3 г (91%) йодметилата. Найдено, %: J 24,6. Вычислено, %: J 24,07. ПМР спектр,

CDCl_3 , δ , м.д.: 2,7 д. (3H, CH_3 , 2JPH 14,3 Гц), 5 д. (2H, CH_2 , 2JPH 14,3 Гц), 7,5-8,2 м (10H, C_6H_5).

Дифенил-2,3,4-трихлортенилфосфиноксид. Смесь 1,5 г (0,0074 моля) дифенилфосфиноксида, 1,74 г (0,0074 моля) 2,3,4-трихлортенилхлорида, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ, 0,8 г (0,0072 моля) 50% водного раствора едкого кали и 10 мл бензола на водяной бане кипятили в течение 3 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры отделили бензольный слой, промыли водой, высушили сульфатом магния. Отгонкой растворителя и перекристаллизацией остатка из тетрахлоруглерода получили 2 г (67,4%) дифенил-2,3,4-трихлортенилфосфиноксида с т.пл. 155-156°C (из тетрахлоруглерода), R_f 0,88 (ацетон:вода:бензол-5:0,2:2). Найдено, %: С 50,02; Н 3,34; Р 6,95; Cl 25,90. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{OPS}$. Вычислено, %: С 50,80; Н 2,99; Р 7,72; Cl 26,52. ПМР спектр, CDCl_3 , δ , м.д.: 3,9 д. (2H, CH_2 , 2JPH 13 Гц), 7,2-8,0 (10H, C_6H_5).

0,0-Диэтил-S-(2,3,4-трихлортенил)тиофосфат. К раствору 4,15 г (0,02 моля) диэтилтиофосфата калия в 30 мл абсолютного спирта по каплям прибавили 4,9 г (0,02 моля) 2,3,4-трихлортенилхлорида. Смесь перемешивали 5 ч, остаток отфильтровали, спирт отогнали и остаток перегнали в вакууме. Получили 2,3 г (31,5%) 0,0-диэтил-S-(2,3,4-трихлортенил)-тиофосфата с т.кип. 169-170°/1 мм, n_D^{20} 1,5445. Найдено, %: С 29,11; Н 3,15; Р 8,01; S 17,01. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{PO}_3\text{S}_2\text{Cl}_3$. Вычислено, %: С 29,22; Н 3,24; Р 8,38; S 17,32. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1265 ($\text{P}\neq\text{O}$), 1170 (POC). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м.д. (J, Гц): 4,2 д. (2H, SCH_2 , 3JPH 14,6; 4,12 д.к. (4H, POCH_2CH_3 , 3JPH 9,5, JHH 7,0), 1,23 т. (6H, POCH_2CH_3 , JHH 7,0).

ЛИТЕРАТУРА

1. Колькова С.Г., Сафарян А.П., Аюлян А.Н.-ЖОрХ, 1978, т.14, вып.9, с.1978.