



УДК 547.26'118.057

© 1990 г.

Л. Л. Данилов, С. Д. Мальцев, В. Н. Шибачев

МЕХАНИЗМ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ СПИРТОВ  
МОНО (ТЕТРА-*n*-БУТИЛАММОНИЙ) ФОСФАТОМ  
И ТРИХЛОРАЦЕТОНИТРИЛОМ

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва

Недавно нами был разработан эффективный метод фосфорилирования полипренолов моно(тетра-*n*-бутиламмоний)фосфатом и трихлорацетонитрилом в хлороформе и получен с высоким выходом ряд полипренилфосфатов [1] и ретинилфосфат [2]. При этом было найдено, что высшие пренилсодержащие фосфаты образуются в процессе реакции лишь в минорных количествах, т. е. наблюдается резкое преобладание фосфорилирования слабо нейтрального нуклеофила над процессом конденсации фосфатов в условиях недостатка спиртового компонента. Такое необычное направление реакции требовало рационального объяснения.

В настоящей работе мы сообщаем о результатах исследования механизма этого процесса. С этой целью с помощью спектроскопии  $^{31}\text{P}$ -ЯМР было изучено взаимодействие трихлорацетонитрила с солями фосфорной кислоты, содержащими различные катионы. В качестве спиртового компонента мы использовали *трет*-бутанол для удобства наблюдения сигналов его фосфорилированных производных, находящихся в значительно более сильном поле, чем сигналы первичных фосфорилированных производных, а также для определения способности реагента фосфорилировать третичные спирты\*.

Было найдено, что после смешения раствора моно(тетра-*n*-бутиламмоний)фосфата (I) в абс. хлороформе или хлористом метиле с *трет*-бутанолом (VI) и последующего прибавления трихлорацетонитрила (II) (конечная концентрация всех реагентов 0,1 М) при комнатной температуре в спектрах  $^{31}\text{P}$ -ЯМР реакционной смеси наблюдалась быстрая убыль сигнала соединения (I) ( $\delta +3,0$ , время полупревращения около 15 мин) и появление основного сигнала *трет*-бутилфосфата (VII) ( $\delta -1,6$ ) и слабых сигналов пирозфосфатов в области  $\delta -8,0$ . Через 24 ч в реакционной смеси присутствовало 6% неорганического фосфата и 76% *трет*-бутилфосфата, около 18% общего количества фосфата приходилось на сигналы в пирозфосфатной области. При введении в реакцию вместо спирта (VI) эквимолярной смеси *трет*- и *n*-бутанола эффективность фосфорилирования третичного и первичного спирта была практически одинаковой (для *n*-бутилфосфата  $\delta +1,8$ ).

В случае использования третичной соли фосфорной кислоты реакция протекала значительно медленнее. Проведение аналогичного эксперимента с моно(три-*n*-бутиламмоний)фосфатом, трихлорацетонитрилом и *трет*-бутанолом (конечная концентрация реагентов 0,25; 0,33 и 0,25 М соответственно) показало, что в этом случае образование конденсированных фосфатов резко преобладает над процессом фосфорилирования спирта. Наблюдалась последовательная конденсация фосфата ( $\delta +2,8$ ) в неорганический пирозфосфат ( $\delta -10,7$ ), триполифосфат ( $\delta -10,0$  д,  $-23,8$ т,

\* Контроль за ходом изменений, происходящих в реакционных смесях, осуществляли с помощью прибора Bruker AC-200 (ФРГ, рабочая частота 81,015 МГц, внешний стандарт — 85% ортофосфорная кислота).



L. L. DANILOV, S. D. MALTSEV, V. N. SHIBAEV  
THE MECHANISM OF PHOSPHORYLATION OF ALCOHOLS WITH  
TETRA-*n*-BUTYLAMMONIUM DIHYDROGEN PHOSPHATE  
AND TRICHLOROACETONITRILE

*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow*

The reaction of tetra-*n*-butylammonium dihydrogen phosphate and trichloroacetonitrile in dry chloroform was studied with the use of  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. The results obtained are consistent with the intermediate formation of metaphosphate-anion in the reaction. The course of the reaction differed from the analogous reaction with tri-*n*-butylammonium dihydrogen phosphate as the reagent.