

2-苯羟甲基-5,5-二甲基-4-苯基-2-氧代-1,3,2-二氧磷杂环己烷的合成及表征

张想竹^{a,b} 吴明书^b 孙宝盛^{a*}

(^a 天津大学环境科学与工程学院 天津 300072 ; ^b 安阳工学院化工系 安阳)

摘 要 以苯甲醛、异丁醛、三氯化磷为原料合成了新型的1,3,2-二氧磷杂环类化合物2-苯羟甲基-5,5-二甲基-4-苯基-2-氧代-1,3,2-二氧磷杂环己烷,总收率为40.8%,并对其进行了NMR研究和结构表征。

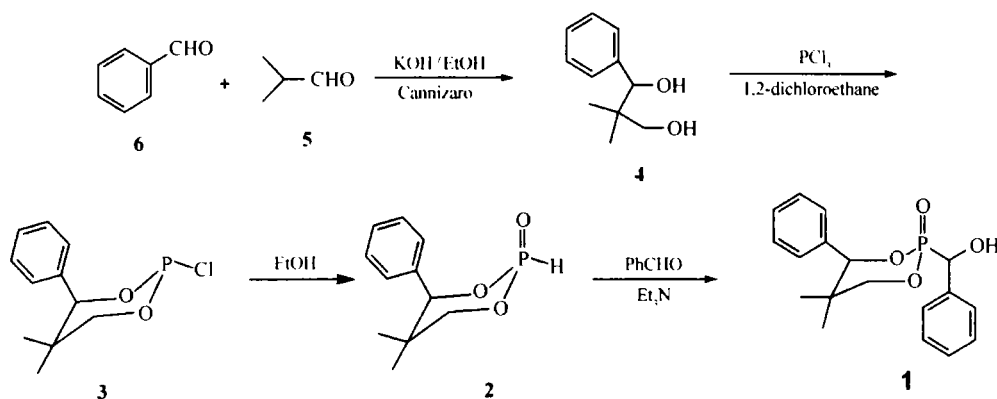
关键词 二氧磷杂环己烷,合成,表征

中图分类号:O629.7

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2007)01-0114-03

1,3,2-二氧磷杂环己烷是农药、医药和膨胀型阻燃剂合成中的重要活性结构。通过在磷杂环的4位碳原子和2位磷原子上的环外结构修饰可制得许多具有阻燃、杀虫、杀菌以及手性化合物的拆分等特殊功能的化合物^[1-4],特别在阻燃剂的开发和应用中,与传统的卤系阻燃剂相比,在燃烧过程中产生的有毒及腐蚀性气体少,因而已成为阻燃剂发展的主流之一。添加了这类阻燃剂的高聚物,受热时表面能生成一层均匀的炭质泡沫层,此层隔氧、隔热、抑烟,并能防止熔滴等优点,其类似结构的新化合物不断被开发利用^[5-7]。大多数对此类化合物的结构修饰都是在2位磷原子上引入含氮的有机化合物基团,而利用烷羟基的引入修饰以期改变化合物的功能特性还并不多见。为此,我们设计 Scheme 1 和合成了标题化合物并对其进行了¹H NMR、³¹P NMR 表征研究。



Scheme 1 Synthetic route of the title compound

Brucker FT-NMR Avance400 型核磁共振仪, TMS 为内标, DMSO- d_6 为溶剂, 体积分数为 85% 的 H_3PO_4 为外标; XRC-2 型显微熔点测定仪, 温度计未经校正; Carlo-Erba-1106 型元素分析仪(美国); 苯甲醛、异丁醛、三氯化磷均为分析纯试剂。

参照文献[4]方法, 将苯甲醛 0.1 mol, 异丁醛 0.2 mol 混合, 置于装有温度计、磁力搅拌器、回流冷凝管和恒压滴液漏斗的 250 mL 三颈瓶中。将 0.1 mol KOH 溶于 90 mL 无水乙醇, 由恒压漏斗慢慢滴入三颈瓶, 反应放热, 温度升至 50 °C 以上时用水浴冷却, 控温 50 ~ 60 °C 反应 3 h, 蒸去部分乙醇, 将 100 mL 蒸馏水趁热加入反应体系, 低温静置 10 h, 产物析出, 抽滤, 用正庚烷洗涤数次, 干燥, 得白色晶体 1-苯基-2,2-二甲基-1,3-丙二醇(4) 14.4 g, 产率 80%。

将 0.1 mol 1-苯基-2,2-二甲基-1,3-丙二醇溶于 30 mL 1,2-二氯乙烷中, 加入到装有搅拌器、恒压滴液漏斗、温度计和 HCl 吸收装置的三颈瓶中, 将 0.1 mol 三氯化磷溶于 20 mL 1,2-二氯乙烷, 在冰盐浴

2006-01-13 收稿, 2006-07-06 修回

通讯联系人: 孙宝盛, 男, 副教授; E-mail: baosheng_sun@sina.com; 研究方向: 水污染控制与治理及环境友好材料的合成

下缓慢滴入反应瓶中,滴加完毕再控温 $0 \sim -5\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应 3 h;在 $25 \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 滴入无水乙醇 0.1 mol 和 10 mL 1,2-二氯乙烷的混合溶液,在 0.5 h 内滴完,升温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h,脱除溶剂得腊状固体,用甲苯重结晶得白色粉末状固体,干燥得 5,5-二甲基-4-苯基-2-氧代-1,3,2-二氧磷杂环亚磷酸酯(2) 19.2 g,产率 85%。

将化合物 2 (0.05 mol)、苯甲醛(0.05 mol)和三乙胺(0.05 mol)混合加入到带磁力搅拌和回流冷凝装置的 50 mL 三口瓶中,在 N_2 气保护下,缓慢升温到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,搅拌反应 3 h,冷却,减压脱除残余液体得蜡状固体,用乙醇/乙酸乙酯重结晶,干燥得白色固体 2-苯羟甲基-5,5-二甲基-4-苯基-2-氧代-1,3,2-二氧磷杂环己烷(1) 9.96 g,收率 60%。

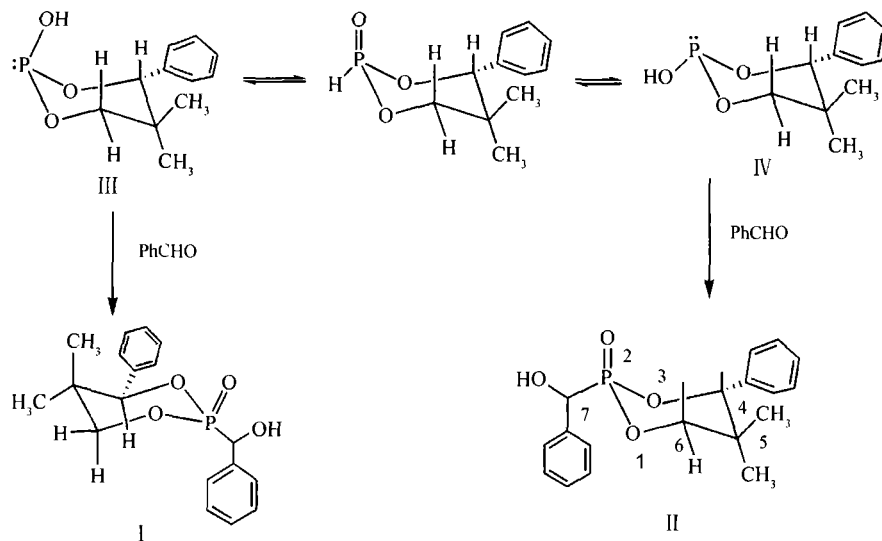
结果与讨论

以最基本的化学试剂苯甲醛,异丁醛,三氯化磷为原料,在温和的反应条件下,经过 3 步反应,以中等收率合成了目标产物。通过 ^1H NMR、 ^{31}P NMR 和元素分析对中间产物和目标化合物分别进行了结构表征:中间产物化合物 2, mp $197 \sim 199\text{ }^{\circ}\text{C}$, ^1H NMR (DMSO- d_6), δ : 0.90 (s, 3H, CH_3), 1.04 (s, 3H, CH_3), 3.62 ~ 4.04 (m, 2H, CH_2), 7.22 ~ 7.43 (m, 5H, Ph—H), 6.89 (d, 1H, $^1J_{\text{PH}} = 663\text{ Hz}$, PH); ^{31}P NMR (DMSO- d_6), δ : 3.2, -1.5。 $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ 元素分析值(计算值)/%: C 58.76(58.41), H 6.77(6.68)。

目标产物化合物 1, mp $234 \sim 236\text{ }^{\circ}\text{C}$, ^1H NMR (DMSO- d_6), δ : 0.65 (s, 3H, CH_3), 1.03 (s, 3H, CH_3), 5.22 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 11.6\text{ Hz}$, PhCH), 5.17 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 10\text{ Hz}$, PhCH), 3.85 ~ 4.34 (m, 2H, CH_2), 7.22 ~ 7.53 (m, 10H, Ph—H); ^{31}P NMR (DMSO- d_6), δ : 13.8, 13.7。 $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$ 元素分析值(计算值)/%: C 65.36(65.05), H 6.47(6.37)。

通过 ^1H NMR 对目标产物 1 的结构表征可以看出 (Scheme 2), 由于化合物分子中含有固定构象的刚性六元环, 造成环上 5 位 2 个偕二甲基的化学不等价, 在其 ^1H NMR 谱图 0.65 和 1.03 分别呈现 2 个单峰, 同样环上 6 位的 $-\text{CH}_2-$ 基上的 2 个 H 也是不等价的, 同时又受到磷的偶合裂分, 故在较高场 3.8 ~ 4.4 出现 2 组多重峰。与苯环相连的环上 4 位和环外 7 位的 $-\text{CH}$ 基上的 2 个 H 同时受到氧原子和苯环的吸电子诱导作用以及磷原子的偶合裂分作用, 故在较低场 5.17 ~ 5.22 处出现 2 个两重峰, 磷氢偶合常数分别为 $J_{\text{PH}} = 11.6\text{ Hz}$ 和 10 Hz 。通过 ^{31}P NMR 分析得知, 由于固定构象的刚性六圆环的影响, 使得磷氧键在空间不能自由翻转, 磷原子出现了 2 种立体异构体, 对于 5,5-二甲基-4-苯基-2-氧代-1,3,2-二氧磷杂环亚磷酸酯化合物 2 来说则表现为异构体 III 和 IV (Scheme 2), 因此其谱图 ^{31}P NMR 上分别在 3.2 和 -1.5 处出现 2 个峰, 同样当亚磷酸酯和醛发生反应后, 就出现了 2 种磷立体异构体的最终产物 I 和 II, 故 ^{31}P NMR 谱图上分别在 13.8 和 13.7 处出现 2 个峰。

在第 2 步反应中, 首先丙二醇和三氯化磷反应生成中间产物 5,5-二甲基-4-苯基-1,3,2-二氧磷杂环



Scheme 2 Configuration of compound 1

一氯化磷(3),然后再进行醇解得到化合物2。为了找到最佳的反应条件,我们作了分步研究,发现温度对生成化合物3的反应收率影响较大。由表1可以看出,温度越高,收率越低。可能是由于在较高的反应温度下,丙二醇容易和三氯化磷发生羟基氯化反应而生成氯代烷烃,但温度越低,反应速度越慢,因此选择0~-5℃较佳。

表1 温度对生成氯化磷(3)收率的影响

Table 1 Influence of temperature on the yield of compound 3

t/℃	0~-5	5~10	15~20	25~30	35~40	45~50
Yield/%	91	80	64	60	55	50

在化合物3水解生成化合物2的反应中,用水进行水解,极易造成未反应的三氯化磷原料水解生成亚磷酸,致使分离困难,且产物极易吸水,进一步脱溶很难将水脱干,不易得到固体产物影响产率。而以乙醇代替水解,通过Arbuzov反应,将化合物3醇解为化合物2,避免了反应体系中因水的存在,造成生成的亚磷酸酯吸水。反应完成后,减压很易脱除溶剂,易制得固体产物,有利于提高收率。在反应温度,物料配比不变的条件下,对化合物3向化合物2转化能够提供羟基—OH的反应物作了对比研究,发现乙醇效果较好(表2)。

表2 醇解对生成亚磷酸酯(2)收率的影响

Table 2 Influence of alcoholysis on the yield of compound 2

Reactant	Compound (2) state	Yield/%	Reactant	Compound (2) state	Yield/%
water	viscous liquid	80	propanol	solid	70
methanol	solid	75	butanol	viscous liquid	65
ethanol	solid	85			

参 考 文 献

- 1 CHENG Jun-Ran(成俊然), WEN Jia(文佳), HUANG Run-Qiu(黄润秋), SHAO Rui-Lian(邵瑞链), CAO Huan-Yan(曹焕岩). *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报)[J], 1999, 20(9): 1390
- 2 GONG Chang-Sheng(贡长生). *Mod Chem Ind*(现代化工)[J], 1996, 6: 14
- 3 OU Yu-Xiang(欧育湘). *Mod Chem Ind*(现代化工)[J], 1997, 4: 9
- 4 Wolter T H, Hans W. *J Org Chem*[J], 1985, 50: 4508
- 5 GAO Fu-Ye(高富业), OU Yu-Xiang(欧育湘). *Fine Chem*(精细化工)[J], 1998, 2: 35
- 6 HUAN Shuang-Zheng(宦双蒸), YANG Xing-Yu(杨兴钰), XU Ping-Yong(徐平勇). *Hubei Chem Eng*(湖北化工)[J], 2001, 2: 20
- 7 YANG Xing-Yu(杨兴钰), ZHOU Shao-Lin(周少林), ZHANG Li-Ping(张丽萍). *Chemistry*(化学通报)[J], 2003, 4: 277

Synthesis and characterization of 2-(1-Phenyl-1-hydroxy)methyl-5,5-dimethyl-4-phenyl-1,3,2-dioxaphosphorinane 2-oxide

ZHANG Xiang-Zhu^{a,b}, Wu Ming-Shu^b, SUN Bao-Sheng^{a*}

(*School of Environmental Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072;

^bDepartment of Chemical engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang)

Abstract The novel title compound was synthesized with benzaldehyde, isobutyraldehyde, phosphorus trichloride as raw materials. The total yield was 40.8%. The structure was confirmed by ¹H NMR, ³¹P NMR and elemental analysis.

Keywords synthesis, dioxaphosphorinane oxide, characterization