

М. Б. Газизов, Р. А. Хайруллин, Н. Г. Аксенов,
К. С. Газизова

РЕАКЦИИ О,О-ДИАЛКИЛДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

С N-ТРЕТ-БУТИЛ-2-БРОМ-2-МЕТИЛПРОПАНИМИНОМ И ЕГО СОЛЯМИ

Ключевые слова: новая реакция, N-трет-бутил-2-бром-2-метилпропанамин и его соли, O,O-диалкилдитиофосфорные кислоты, дифосфорилдисульфид, бромид N-трет-бутил-2-метилпропанаммония, восстановление по связи углерод-бром.

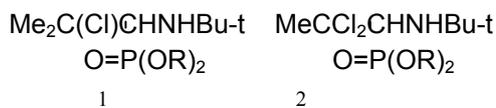
Обнаружена новая реакция O,O-диалкилдитиофосфорных кислот с N-трет-бутил-2-бром-2-метилпропанаминном в соотношении 2:1 или его иммониевыми солями в соотношении 1:1 с образованием дифосфорилдисульфидов и бромида N-трет-бутил-2-метилпропанаммония – продукта восстановления этих солей по связи углерод-бром (C-Br → C-H).

Key words: new reaction, N-tert-butyl-2-bromo-2-methylpropaneimine and its salts, O,O-dialkyldithiophosphoric acids, diphosphoryldisulphide, N-tert-butyl-2-methylpropaneimmonium bromide, reduction on carbon-bromine bond.

New reaction of the O,O-dialkyldithiophosphoric acids with N-tert-butyl-2-bromo-2-methylpropaneimine in ratio 2:1 or its immonium salts in ratio 1:1 is discovered for the formation of diphosphoryldisulphides and N-tert-butyl-2-methylpropaneimmonium bromide - reduction product of these salts on carbon-bromine bond (C-Br → C-H).

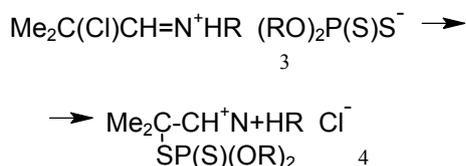
Ранее нами изучались реакции диалкилфосфористых кислот с N-алкил-2-хлорзамещенными альдимидами [1-5]. В первичном продукте присоединения (1) одиночный атом хлора оказался подвижным и при длительном стоянии реакционной массы при комнатной температуре он трансформировался в продукты различного строения. Через интермедиатную соль азиридиния происходила изомеризация 2-хлоралькильного радикала у P(IV) в 1-хлоралькильный. Были выделены соли фосфорсодержащих азиридина и фосфорилированного хлоралкиламмония. Последний с метоксильной группой у P(IV) превращается в соответствующий хлорсодержащий бетаин.

Продукты присоединения диалкилфосфористых кислот к N-трет-бутил-2,2-дихлорпропанамину (2) оказались устойчивыми, т.к. атомы хлора в дихлорметиленовой группе по своей подвижности значительно уступают одиночному атому хлора в соединении (1) [6].

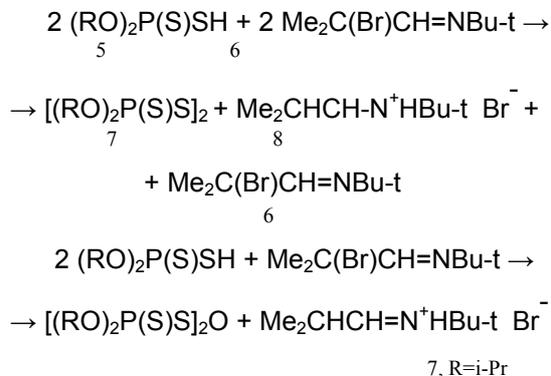


Недавно нами было показано, что N-алкил-2-метил-2-хлорпропанаминны реагируют с O,O-диалкилдитиокислотами в две стадии: на первой происходит протонирование иминного атома азота, а на второй образующаяся промежуточная дитиофосфатная соль (3) трансформируется в хлоридную соль иммония (4) [7].

Одиночный атом хлора в соли (3) проявляет высокую подвижность и замещается на дитиофосфатную группу.



Взаимодействие O,O-диалкилдитиофосфорных кислот (5) с N-алкил-2-бром-2-метилпропанаминами (6) ранее не было описано в литературе. Мы впервые установили, что основными продуктами реакции между соединениями (5) и (6) при их соотношениях 1:1 и 2:1 являются дифосфорилдисульфид (7) бромид N-трет-бутил-2-метилпропанаммония (8). При соотношении реагентов 1:1 половина исходного имина (6) остается без изменения, а при соотношении 2:1 он полностью расходуется.



Реакция начинается уже при -90°C и по данным ЯМР ^{31}P сначала образуется промежуточная соль – O,O-диалкилдитиофосфат N-алкил-2-бром-2-метилпропанаммония (9). При температурах выше -80°C она трансформируется в конечную соль (8) и дисульфид (7). Соединение (8) является солью восстановленного исходного имина. Для доказательства химическим методом реализации стадии взаимодействия кислоты (5) с катионом N-трет-бутил-2-бром-2-метилпропанаммония, входящего в состав промежуточной соли (9), нами специально была синтезирована устойчивая соль с этим катионом – бромид N-трет-бутил-2-бром-2-метилпропанаммония (10). Эксперименты подтвердили, что в этой реакции при соотношении реагентов 1:1 образуется дифосфорилдисульфид (7) и бромид N-трет-бутил-2-метилпропанаммония (8).

2.3 г (10.7 ммоль) кислоты (5). Через 10 часов реакционная масса оранжевого цвета стала гомогенной. После стояния в течение 48 часов при комнатной температуре и удаления растворителя в вакууме твердый остаток обрабатывали гексаном. Его нерастворившуюся часть отфильтровывали, дважды промывали гексаном и сушили в вакууме. Получали 2.9 г твердого продукта, представляющего собой равную смесь солей иммония и по данным спектров ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.73 с (9H, CMe_3), 2.33 с (6H, CMe_2), 8.48 д (1H, $\text{CH}=\text{N}^+\text{H}$, $^3J_{\text{HH}}$ 16.4 Гц), 14.39 уш.с (1H, N^+H) (бромид *N*-*трет*-бутил-2-бром-2-метилпропаннимония) и 1.31 д (6H, CMe_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 6.8 Гц), 1.59 с (9H, CMe_3), 3.75 м (1H, Me_2CH), 8.22 д (1H, $\text{CH}=\text{N}^+\text{H}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.4 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 16.4 Гц), 13.59 уш. с (1H, N^+H) (бромид *N*-*трет*-бутил-2-метилпропаннимония). Охлаждением объединенных гексановых растворов получали 1.7 г (75 %) дисульфида, т. пл. 91°C (из гексана).

Взаимодействие *N*-трет-бутил-2-метил-2-бромпропанмина с *O*,*O*-диэтилдитиофосфорной кислотой (соотношение 1:2)

К раствору 1.8 г (9.6 ммоль) кислоты в 15 мл CCl_4 добавляли по каплям раствор 0.99 г (5.3 ммоль) имина в 5 мл CCl_4 , поддерживая температуру 0-5°C. После стояния при комнатной температуре в течении 24 часов, выпавшие кристаллы отфильтровывали и получали 0.81 г (80.1%) бромида *N*-*трет*-бутил-2-метилпропаннимония, т. пл. 103-104°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Республики Татарстан (грант №13-03-97098) и Минобрнауки РФ (задание №2014/56 в рамках базовой части госзадания).

Литература

1. Gazizov Mukattis B. New products of the reaction of aldimines with dialkylphosphites / Mukattis B. Gazizov, Rafail A. Khairullin, Anastasya I. Alechina, Igor A. Litvinov, Dmitrii B. Krivolapov, Shamil K. Latipov, Alsu A. Balandina, Rashid Z. Musin, Oleg G. Sinyashin // Mendeleev Commun. 2008.-V18.-P. 262-264

- Газизов М.Б. Взаимодействие диалкилфосфористых кислот с *N*-алкил-2-хлоральдимидами / М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, А.А. Минниханова, А.И. Алехина, А.А. Башкирцев, О.Г. Сияшин // Доклады РАН.-2012.-Т.433, № 3.-С.1-5
- Gazizov Mukattis B. Phosphorylated aziridium salts: synthesis and ring opening with nucleophiles / Mukattis B. Gazizov, Rafail A. Khairullin, Alina A. Minnikhanova, Anastasya I. Alechina, Rashid Z. Musin, Oleg G. Sinyashin // Mendeleev Commun. 2011.-V21.-P.1-3
- Газизов М.Б. Реакции диалкилфосфористых кислот с *N*-алкил-2-хлоральдимидами / М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, А.А. Минниханова, А.И. Алехина, А.А. Башкирцев // Вестник КТУ.-2010, № 5. С. 55-59
- Gazizov Mukattis B. Reaction of dialkylphosphites with *N*-alkyl-2-chloroaldimines / M.B. Gazizov, R.A. Khairullin, A.A. Minnikhanova, A.I. Alechina, A.A. Bashkirtsev, O.G. Sinyashin // Russian Journal of General Chemistry. – 2012.-V.80, № 12.-P. 2425-2429
- Хайруллин Р.А. Взаимодействие диалкилфосфористых кислот с *N*-*трет*-бутил-2,2-дихлорпропаннимонием / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Н.Г. Аксенов, К.С. Газизова, А.Ю. Бандикова, Ю.С. Кириллина // Вестник КТУ. – 2014, № 5.- С. 16-19
- Хайруллин Р.А. Реакции *N*-*трет*-бутил-2-хлоральдимида с *O*,*O*-диалкилдитиофосфорными кислотами // Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Н.Г. Аксенов, О.И. Гнездилов // Вестник КТУ. – 2013, № 21. С. 98-102
- Хайруллин Р.А. Интермедиатная иммониевая соль реакции *O*,*O*-диалкилдитиофосфорных кислот с *N*-алкил-2-хлоральдимидами / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Н.Г. Аксенов, Ш.Н. Ибрагимов, А.И. Перица, А.Ю. Бандикова, Ю.С. Кириллина // Вестник КТУ. – 2014, № 11, С. 24-28.

© М. Б. Газизов – д-р хим. наук, проф. кафедры органической химии КНИТУ, mukattisg@mail.ru; Р. А. Хайруллин – канд. хим. наук, доцент той же кафедры, khairullin_rafail@mail.ru; Н. Г. Аксенов – аспирант той же кафедры, n.aksenov88@yandex.ru; К. С. Газизова – зав. лаб. той же кафедры.

© М. В. Gazizov - Doctor of Chemistry, Professor of Organic Chemistry KNRTU, mukattisg@mail.ru; R. A. Khairullin - PhD, associate professor in the same department, khairullin_rafail@mail.ru; N. G. Aksenov - graduate student in the same department, n.aksenov88@yandex.ru; K. S. Gazizova - Head of the laboratory in the same department.