

**Р. А. Хайруллин, М. Б. Газизов, Н. Г. Аксенов,
О. И. Гнездилов**

**РЕАКЦИИ N-ТРЕТ-БУТИЛ-2-ХЛОРАЛЬДИМИНА
С О.О-ДИАЛКИЛЛИТИОФOSФОРНЫМИ КИСЛОТАМИ**

Ключевые слова: *N*-трет-бутил-2-хлоральдимин, *O*,*O*-дизалкилдитиофосфорные кислоты, соли 2-дитиофосфатальдиммония, реакционные центры, последовательность процессов, интермедиат, структура, спектры ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{13}C .

В N-трет-бутил-2-хлоральдимине имеются два электрофильных центра – трехкоординированный атом азота и C-Cl связь. Реакция альдимины с O,O-диалкилдитиофосфорными кислотами проходит по обоим центрам с образованием солей 2-O,O-диалкилдитиофосфатоальдиммония. Причем, сначала идет протонирование по атому азота, а затем нуклеофильное замещение атома хлора на дитиофосфатную группу.

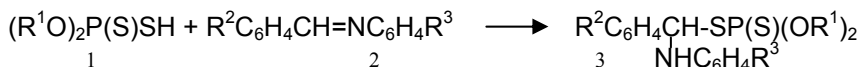
Key words: *N*-tert-butyl-2-chloroaldimine, *O,O*-dialkylthiophosphoric acids, 2-dithiophosphatoaldimmonium salts, reaction center, sequence of processes, ^1H , ^{31}P and ^{13}C NMR spectra.

There are two reaction centers in N-tert-butyl-2-chloroaldimine – tricoordinated nitrogen atom and C-Cl bond. Reaction of aldimine with O,O-dialkyldithiophosphoric acids proceeds on both of reaction centers with the formation of the O,O-dialkyldithiophosphatoaldimmonium salts. Firstly a protonation of nitrogen atom and then the substitution of chlorine atom by dithiophosphato group takes place.

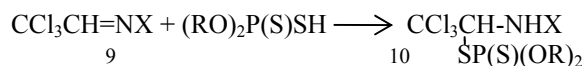
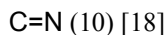
Введение

Ранее нами сообщалось об использовании альдегидов и их производных в синтезе полифункциональных органических соединений [1-12]. Одной из хорошо изученных реакций N-алкил- или арилинов, альдегидов и кетонов является их взаимодействие с гидрофосфорильными соединениями, в частности, диалкилфосфитами, которое стало общим методом синтеза 1 – фосфорсодержащих аминов [13-14]. Она, в основном, является каталитической, хотя встречаются её некаталитические варианты. Типы и механизмы катализа этой реакции – кислотный (кислотами Льюиса и Бренстеда), основной (алкоголятами щелочных металлов, амидом натрия, солями гидрофосфорильных соединений), замещенными BINOL-фосфорными кислотами, гетерометаллическими полифункциональными асимметрическими катализаторами *lanthanum-sodiummetal* – (R)-BINOL

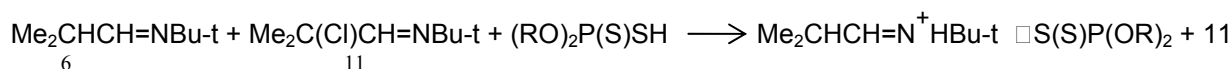
или (R) LnMB(Ln=Pr, Sm, Gd, Dy, Yb; M=Li, K, Na), Al (salalen) комплексами, солями гуанидиния, алко-лоидами (хинином, гидрохинином, гидрохимиди-ном) – подробно приведены в обзорной части рабо-ты [15]. Значительно реже описаны реакции иминов с гидротииофосфорильными соединениями. Они про-текают в условиях щелочного катализа с образова-нием 1-тиофосфорил содержащих аминов [13, 16]. Таким образом, гидрофосфорильные и гидротиио-фосфорильные соединения присоединяются по свя-зи C=N иминов. По аналогии с вышеуказанными реакциями сначала предполагалось, что меркапто-тиофосфорильные соединения, в частности O,O-диалкилдитиофосфорные кислоты (1) образуют продукты присоединения по иминной группе анилов – N-ариларенкарбиминов (2) [16].



ние иминной группы вообще не обнаруживается и сразу образуется продукт присоединения по связи



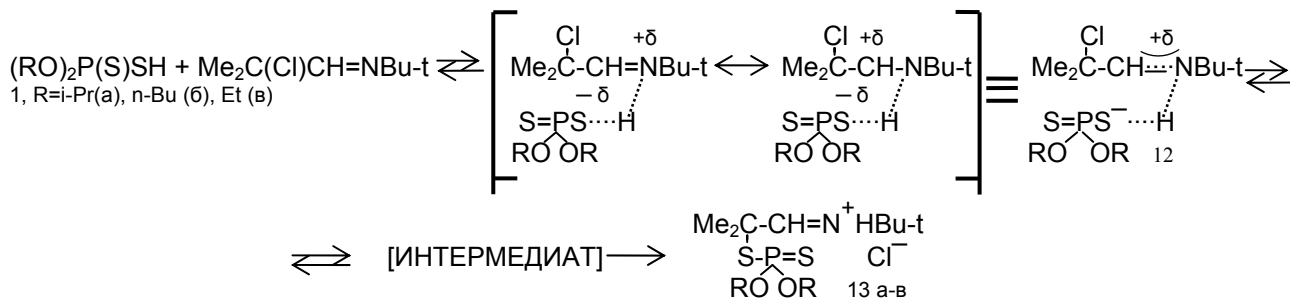
Таким образом, реакции иминов с гидротиофосфорильными и меркаптотиофосфорильными соединениями сильно отличаются по строению продуктов: в случае первого фосфорного реагента образуются только продукты присоединения, а в случае второго, строение продукта зависит от электронных свойств заместителей у альдегидного фрагмента имина: донорные заместители способствуют протонированию по N (III) с образованием устойчивых иммониевых солей, а акцепторные заместители – образованию продукта присоединения по связи C=N. В имидах (9), в отличие от иминов (2) и (6) имеется дополнительный реакционный центр – связь C-Cl. Однако в его трихлорметильной группе атомы хлора оказались не активными и реакция исключительно идёт



Так при действии кислоты (1) на смесь иминов (6) и (11) в реакцию вступал исключительно незамещенный имин (6), у которого атом азота является более основным. Была получена соль (7), и имин (11) из реакции возвращался в неизменном виде. Однако, учитывая, что имин (6) с кислотами (1) реагирует в разбавленном растворе при 0 °С, мы надеялись, что и Cl-замещенный имин (11) будет реагировать с ней

лишь по иминной группе. Мы предположили, что в 2-моно-хлорзамещенном имиине (11), во-первых, основность N(III) будет достаточной для реализации его протонирования, во-вторых, атом хлора будет достаточно подвижным для его замещения дитиофосфатной группой, т.к. соли дитиокислот легко алкилируются алкилгалогенидами [19]. Следует также подчеркнуть, что реакция между N-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанимином (11) и О,О-диалкилдитиокислотами (1) ранее не была описана в литературе. Сначала нами методом конкурирующих реакций было показано, что основность N(III) в монохлорзамещенном имиине (11) действительно понижена по сравнению с его Cl-незамещенным аналогом (6)

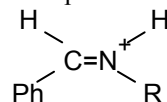
легко. Мы впервые нашли, что взаимодействие между соединениями (1) и (11) в разбавленном растворе CCl₄ начинается уже при -25 °С и довольно сильно ускоряется при +5 °С и окончательно завершается через 20 часов. Конечными продуктами реакции являются 2-О,О-диалкилдитиофосфатиммониевые соли (13). Это свидетельствует о протекании реакции по обоим реакционным центрам.



В спектре ЯМР ¹H протон кислоты (1) резонирует при δ 3.2 м.д. В спектре реакционной смеси при -25 °С этот сигнал отсутствует, но наблюдается новый сигнал при δ 7 м.д., что свидетельствует о взаимодействии кислоты с иминным атомом азота. Атом фосфора в О,О-диалкилдитиофосфатном анионе резонирует при δ 110 м.д. В спектре реакционной смеси в интервале температур -25 ÷ 25 °С, этот сигнал отсутствует. Наблюдается новый сигнал при δ_p 93.8 м.д. Он сильно отличается от положения резонансного сигнала фосфора в изолированном анионе. Поэтому мы считаем, что за счёт водородной связи образуется первичный комплекс, резонансные структуры которого и их гибрид (12) представлены в схеме реакции. С течением времени образуется интермедиат переменной структуры, который выделен в кристаллическом виде. В настоящее время изучаются его строение и свойства. Согласно данным спектров ЯМР ¹³C реакционной смеси на стадии образования интермедиата формирование ново-

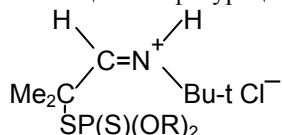
го фрагмента P-S-C не происходит. Это свидетельствует о том, что два процесса – протонирование по N(III) и нуклеофильное замещение атома хлора, являются не согласованными: сначала протекает протонирование, а потом нуклеофильное замещение. Состав соединения (13) подтвержден элементным анализом, а строение – спектрами ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C и ³¹P (экспериментальная часть).

Альдиммониевые катионы могут существовать в виде двух геометрических изомеров. Отнесение к определенному изомеру производилось по величине константы спин-спиновой взаимодействия метинового протона с =NH протоном [22]. В транс-изомере метиновый протон проявляется в виде дублета с ³J_{HH} 17-18 Гц. В цис-изомере он проявляется в виде синглета, т.е. ³J_{HH} ~ 0.0 Гц. Многие известные иммониевые соли имеют транс-конфигурацию [22]:



R	Me	Ph	4-ClC ₆ H ₄
δ_{CH} , м.д.	8.8	9.15	9.33
$^3J_{\text{NH}}$, Гц	17.0	18.0	17.4

В синтезированных нами солях (13) СН-протон в спектре ЯМР ^1H проявляется в виде синглета, т.е. они имеют цис-конфигурацию.



Экспериментальная часть

Взаимодействие N-трет-бутил-2-метилпропанимина (6) с О,О-диизопропилдитиофосфорной кислотой

К раствору 1 г (4.66 ммоль) кислоты (1а) в 5 мл CCl_4 добавляли по каплям раствор 0.59 г (4.66 ммоль) ими́на в 5 мл CCl_4 при 0°C . В спектре ЯМР ^1H реакционной смеси через 15 минут после смешения реагентов обнаруживались новые сигналы 13.4 (уш.с.) и 8.35 (д.) м.д., полностью исчезали сигналы 7.25 м.д и 3.2 м.д, соответствующие метиновому протону исходного ими́на и протону кислоты. Через 4 сут. в спектре ЯМР ^{31}P обнаруживался только один резонансный сигнал при δ 108.4 м.д. соответствующий четырехкоординированному атому фосфора с окружением O_2PS_2 . После удаления растворителя получили 1.4 г (87%) О,О-диизопропилдитиофосфата 2-метилпропаниммония. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.35 д (12H, OS-CHMe_2 , $^3J_{\text{NH}}$ 6.3 Гц), 1.41 д (6H, CHMe_2 , $^3J_{\text{NH}}$ 7.1 Гц), 1.7 с (9H, CMe_3), 3.92 секстет (CHMe_2 , $^3J_{\text{NH}}$ 7.1 Гц), 4.8 гептет (2H, POCH , $^3J_{\text{NH}}$ 6.3 Гц), 8.4 д (1H, CH=N , $^3J_{\text{NH}}$ 9.0 Гц), 13.1 уш. с (1H, N^+H).

Взаимодействие О,О-диизопропил- дитиофосфорной кислоты со смесью N-трет-бутил-2-метил-2-хлор- пропанимина (11) и N-третбутил-2-метил-2-пропанимина (6)

К смеси 1.27 г (0.01 моль) ими́на (6) и 1.62 г (0.01 моль) ими́на (11) в 25 мл CCl_4 по каплям добавляли 2.14 г (0.01 моль) дитиофосфорной кислоты, поддерживая температуру реакционной массы -10°C . Через 10 минут в спектре ЯМР ^1H реакционной массы наблюдаются интенсивные резонансные сигналы при δ (м.д.) 7.6 с, 1.7 с, 1.23 с, соответствующие протонам одного из исходных ими́нов, а именно N-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанимина (11), а сигнал опорного метинового протона ими́на (6) при δ 2.3 м.д. отсутствует; обнаруживаются новые сигналы при (δ , м.д.) 1.65 с, 1.38 д, 3.73 секстет, 8.51 д, и 13.3 уш. с, относящиеся протонам соли иммония (7). Через два дня картина спектра не изменяется. После удаления растворителя и не вступившего в реакцию ими́на (11) в глубоком вакууме, получали

3.1 г (91%) О,О-диизопропилдитиофосфата 2-метилпропаниммония (7).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.31 д (12H, Me_2CHO , $^3J_{\text{NH}}$ 6.1 Гц), 1.38 д (6H, Me_2CH , $^3J_{\text{NH}}$ 7.0 Гц), 1.63 с (9H, CMe_3), 3.63 секстет (1H, CHMe_2 , $^3J_{\text{NH}}$ 7.0 Гц), 4.75 гептет (2H, CHOP , $^3J_{\text{NH}}$ 6.6 Гц), 8.51 д (1H, CH=N^+ , $^3J_{\text{NH}}$ 9.0 Гц), 13.3 уш. с (1H, N^+H).

Взаимодействие N-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанимина с О,О-диалкил- дитиофосфорными кислотами

Синтез хлорида N-трет-бутил-2-О,О-диэтилдитиофосфато-2-метилпропаниммония (13в).

К раствору 8,9 г (0.55 моль) N-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанимина в 50 мл CCl_4 при перемешивании добавляли по каплям 10.2 г (0.55 моль) О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты, поддерживая температуру от $0 \div 5^\circ\text{C}$. Реакционная смесь приобретала желто-зеленый цвет. Температуру реакционной массы доводили до 20°C и продолжали перемешивать в течение 5-6 ч. Смесь оставляли при комнатной температуре на 1 сут. Удаляли четыреххлористый углерод, остаток растворяли в эфире и охлаждали. Выпавшие кристаллы отфильтровывали. Получили 14.5 г (76%) хлорида N-трет-бутил-2-О,О-диэтилдитиофосфато-2-метилпропаниммония (13в), т.пл 112°C .

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.18 т (6H, CH_2CH_3 , $^3J_{\text{NH}}$ 7.0 Гц), 1.45с (9H, CMe_3), 1.80 с (6H, CMe_2), 4.0 д к (4H, CH_2OP , $^3J_{\text{NH}}$ 7.0 Гц, $^3J_{\text{PH}}$ 10.3 Гц), 8.7 с (1H, CH=N^+), 14.3 уш.с (1H, N^+H).

ЯМР ^{31}P (CCl_4 , δ , м.д.): 87.3.

Найдено, %: С 41.57; Н 7.97; Р 8.81; S 18.28. $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{ClNO}_2\text{PS}_2$.

Вычислено, %: С 41.43; Н 7.82; Р 8.90; S 18.42.

Хлорид N-трет-бутил-2-О,О-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропаниммония (13а).

Из 14,1 г (0.087 моль) N-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанимина и 18.7 г (0.087 моль) О,О-диизопропилдитиофосфорной кислоты в 70 мл CCl_4 получили 20.5 г (81%) хлорида N-трет-бутил-2-О,О-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропаниммония (13а), т.пл 147°C .

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.18 д (12H, Me_2CH , $^3J_{\text{NH}}$ 6.1 Гц.), 1.52 с (9H, CMe_3), 1.85 с (6H, CMe_2), 4.62 гептет (2H, CHOP , $^3J_{\text{NH}}$ 6.1 Гц.), 8.76 с (CH=N^+), 14.25 уш.с (1H, N^+H).

ЯМР ^{31}P (CCl_4 , δ , м.д.): 85.2.

Найдено, %: С 44.89; Н 8.50; Р 8.18; S 16.88. $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{ClNO}_2\text{PS}_2$.

Вычислено, %: С 44.73; Н 8.31; Р 8.24; S 17.05.

Синтез хлорида N-трет-бутил-2-О,О-дибутилдитиофосфато-2-метилпропаниммония (13б).

Из 5.8 г (0.024 моль) N-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанимина и 5.8 г (0,024 моль) О,О-дибутилдитиофосфорной кислоты в 70 мл CCl_4 получили 7.6 г (79%) соединения (13б)

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.75 т (6H, CH_3CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 1.48 с (9H, CMe_3), 1.02 – 1.61 м (8H, CH_2CH_2), 1.82 с (6H, CMe_2), 3.62 – 4.02 м (4H, OCH_2P), 8.76 с. (1H, $\text{CH}=\text{N}^+$), 13.46 с (1H, N^+H). ЯМР ^{31}P (CCl_4 , δ , м.д.): 87.4. Найдено, %: С 47.69; Н 8.84; Р 7.59. $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{ClNO}_2\text{PS}_2$. Вычислено, %: С 47.57; Н 8.73; Р 7.67. Спектры ЯМР ^1H (300 МГц) и ^{31}P (121.5 МГц) снимали на спектрометре 7.0 TIBM / BrukerAF 300, ^1H (100 МГц) на TESLABS – 567A, ^{31}P (162 МГц) – на Bruker MSL-400. Химические сдвиги ядер водорода указаны относительно ТМС, фосфора – относительно 80%-ной H_3PO_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-03-97098_р поволжье_а / 2013.

Литература

- Gazizov Mukattis B. New products of the reaction of aldimines with dialkylphosphites / Mukattis B. Gazizov, Rafail A. Khairullin, Anastasya I. Alekhina, Igor A. Litvinov, Dmitrii B. Krivolapov, Shamil K. Latypov, Alsou A. Balandina, Rashid Z. Musin and Oleg G. Sinyashin // *Mendeleev Commun.* - 2008, V.18. P. 262-264
- 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 Казан. технол. ун-та.* - 2010, №5. - С. 55-59
- Газизов М.Б. Синтез и свойства О,О-диалкил[1-гидроксид-3-(диалкиламино)-2,2-диметилпропил]фосфонатов / М.Б. Газизов, В.В. Зверев, Р.А. Хайруллин, Р.Р. Шагидуллин, А.И. Алехина, Л.В. Аввакумова, В.И. Коваленко, О.Г. Синяшин // *Журнал общей химии.* - 2011. - Т. 81, № 4. - С. 554-564
- Газизов М.Б. Реакции триалкилфосфитов с ангидридами галогензамещенных карбоновых кислот М.Б. Газизов, Л.Г. Гайсин, Р.А. Хайруллин, Г.Г. Сафина, Р.Ф. Каримова // *Вестник Казан. технол. ун-та.* - 2001, № 1. - С. 24-26
- Gazizov M.B. Synthesis and acylation of O,O – dihexyl(dioctyl)-[1-hydroxy-3(ethyl, diethylamino)-2,2-dimethylpropyl]phosphonates / M.B. Gazizov, R.N. Burangulova, R.I. Minnekhanov, R.A. Khairullin, N.G. Aksekov // *Russian Journal of General Chemistry.* - 2013. - V.83, № 7. - P. 1336-1340
- Хайруллин Р.А. Реакции алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). I. Новый подход к исследованию взаимодействия алифатических альдегидов с электрофильными хлоридами Р(III) / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Р.Ф. Каримова, Р.Р. Каримов, Н.Н. Газизова // *Вестник Казан. технол. ун-та.* - 2013, №1. - С. 7-11
- Хайруллин Р.А. Реакции алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). II. Синтез первичных интермедиатов в присутствии органических азотистых оснований / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Р.Ф. Каримова, Т.Н. Качалова, Р.Р. Каримов // *Вестник Казан. технол. ун-та.* - 2013, №1. - С. 17-22
- Хайруллин Р.А. Реакции алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). III. Синтез первичных интермедиатов в присутствии алкилвиниловых эфиров / Хайруллин Р.А., Газизов М.Б., Каримова Р.Ф., Качалова Т.Н. // *Вестник Казан. технол. ун-та.* - 2013, №1. - С. 26-30
- Хайруллин Р.А. Реакции алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). IV. Взаимодействие первичных интермедиатов, не содержащих активного атома хлора у Р(III), с апротонными реагентами / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Р.Ф. Каримова, Н.Н. Газизова // *Вестник Казан. технол. ун-та.* - 2013, №4. - С. 38-42
- Каримова Р.Ф. Реакции алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). V. Взаимодействие первичных интермедиатов содержащих активный атом хлора у Р(III) с апротонными реагентами / Р.Ф. Каримова, М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, К.С. Газизова, А.Ю. Бандикова // *Вестник Казан. технол. ун-та.* - 2013, № 4. - С. 45-49
- Хайруллин Р.А. Реакции алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). VI. Взаимодействие первичных интермедиатов с окислителями / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Р.Ф. Каримова, К.С. Газизова, Н.Г. Аксенов // *Вестник Казан. технол. ун-та.* - 2013, №6. - С. 9-13
- Каримова Р.Ф. Реакции алифатических альдегидов с хлоридами Р(III). VII. Реакции первичных интермедиатов с хлорирующими реагентами / Р.Ф. Каримова, М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, Р.Н. Бурангулова, В.Г. Никитин // *Вестник Казан. технол. ун-та.* - 2013, №6. - С. 13-16
- Коновалова И.В. Реакция Пудовика / И.В. Коновалова, Л.А. Бураева // *Казань: Издательство Казанского Университета.* - 1991. - 146 с.
- Pudovik A.N. Addition reactions of partially esterified phosphorus acids. Rearrangements of α -hydroxyl phosphorus esters and their α -mercapto and α -amino-analogues / A.N. Pudovik, M.G. Zimin // *Pure and Appl. Chem.* - 1980. - V.52. - P. 989-1011
- Минниханова А.А. Синтез Р- и N- содержащих полифункциональных органических соединений на основе замещенных иминов / А.А. Минниханова // *Дисс. канд. хим. наук.* - Казань: 2010. - 124с.
- Пудовик А.Н. Новый метод синтеза эфиров фосфиновых и тиофосфиновых кислот XXV. Присоединение диалкилфосфористых и диалкилдитиофосфорных кислот к анилам / А.Н. Пудовик, М.К. Сергеева // *ЖОХ.* - 1955. - Т.25. - С. 1759-1766
- Зимин М.Г. О взаимодействии дитиокислот фосфора с бензальанилином и бензальметиламином / М.Г. Зимин, Н.Г. Забиров, Р.А. Черкасов, А.Н. Пудовик // *ЖОХ.* - 1978. - Т. 48, № 5. - С. 1020-1025
- Зимин М.Г. Реакции дитиокислот фосфора с соединениями, содержащими кратные связи углерод-азот / М.Г. Зимин, Н.Г. Забиров, Р.А. Черкасов, А.Н. Пудовик // *ЖОХ.* - 1980. - Т.50, №7. - С. 1458-1463
- Кирби А. Органическая химия фосфора / А. Кирби, С. Уоррен // *М.: Мир.* - 1971, 403 с.
- De Kimpe N. The synthesis of α -halogenated imino compounds / N. De Kimpe, N. Schamp // *Organic preparations and procedures Int.* - 1979. - V. 11, Issues 3-4. - P. 115-199
- De Kimpe N. Reactivity of 2-halogenated imino compounds / N. De Kimpe, D.B. Laurent, N. Schamp // *Organic preparations and procedures Int.* - 1980. - V.12, Issues 1-2. - P. 49-180
- Olah G.A., Kreienbuhl P. Stable Carbonium Ions. L. Protonated imines / G.A. Olah, P. Kreienbuhl // *J. Am. Chem. Soc.* - 1967. - V89, № 18. - P. 4756-475

© Р. А. Хайруллин – канд. хим. наук, доц. каф. органической химии КНИТУ, khairullin_rafail@mail.ru; М. Б. Газизов – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, mukattisg@mail.ru; Н. Г. Аксенов – аспирант той же кафедры, n.aksenov88@yandex.ru; О. И. Гнездилов – канд. физ.-мат. наук, с.н.с. КФТИ КазНЦ РАН, goi@yandex.ru.