

Р. А. Хайруллин, М. Б. Газизов, Н. Г. Аксёнов,
К. А. Никитина

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-О,О-ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТОПРОПАНАЛЕЙ

Ключевые слова: соли 2-О,О-диалкилдитиофосфатоальдиммония, 2-О,О-диалкилдитиофосфатопропаналя, триалкилортоформиаты, ацетали, гидразин, гидразид, гидразоны, спектры ЯМР ^1H и ^{31}P .

Обработкой солей альдиммония триэтиламинол получены соответствующие имины. Гидролизом иминов и их солей синтезированы 2-О,О-диалкилдитиофосфатопропаналя. Последние трансформированы в ацетали, 2,4-динитрофенилгидразон и гидразон гидразида дифенилфосфинилуксусной кислоты.

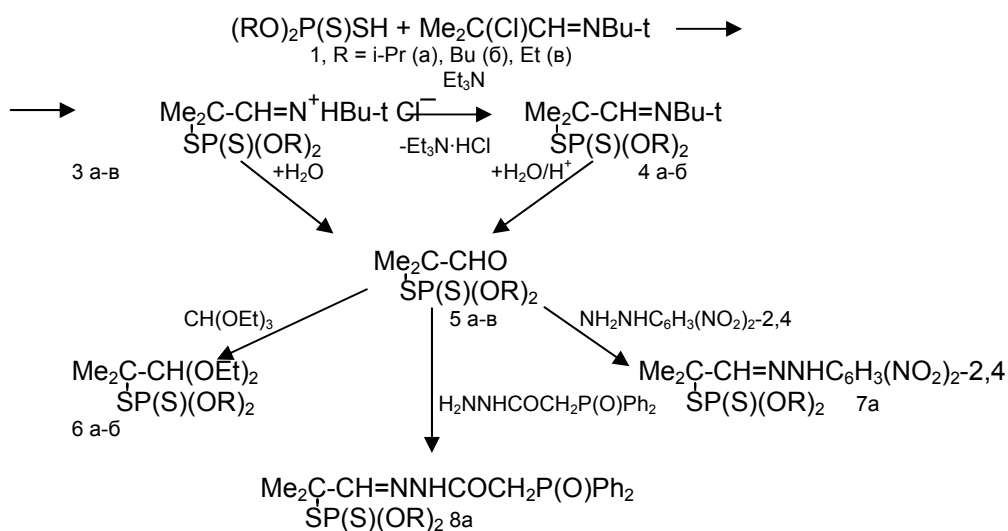
Key words: 2-O,O-dialkyldithiophosphatoaldimmonium salts, 2-O,O-dialkyldithiophosphatopropanals, trialkylorthoformates, acetals, hydrazine, hydrazide, hydrazones, ^1H , ^{31}P NMR spectra.

The corresponding imines were obtained by working-up aldimmonium salts with triethylamine. The 2-O,O-dialkyldithiophosphatopropanals were synthesized by hydrolysis of imines and their salts. The aldehydes were transformed into acetals, 2,4-dinitrophenylhydrazone and hydrazone of diphenylphosphinylacetic acid.

Введение

Ранее нами сообщалось о синтезе S-содержащих полифункциональных соединений без использования меркаптана или сероводорода [1-2]. Были получены также P, N – содержащие органические вещества на основе реакций высоко активных N-алкил-2-галогенальдиминов с диалкилфосфитами [3-7]. Незамещенные альдимины вводились во взаимодействие с меркаптотиофосфорильными соединениями, в частности, с О,О-диалкилдитиофосфорными кислотами. В зависимости от электронных эффектов заместителей, происходит протонирование по N(III) [8] или присоединение по связи C=N [9]. В предыдущей работе мы сообщали о результатах, полученных при изучении реакции О,О-диалкилдитиофосфорных кислот с N-алкил-2-хлоральдимидами (2) [10]. Следует заметить, что

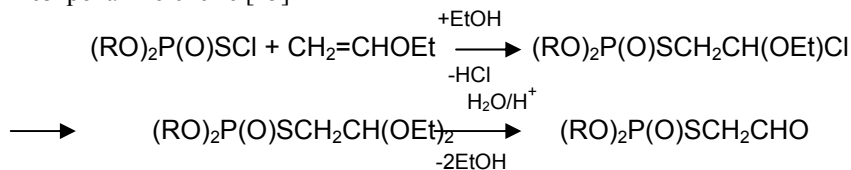
последние являются легкодоступными реагентами [11-12]. В них, в отличие от незамещенных альдиминов, имеются два реакционных центра. Сначала происходит протонирование иминового атома азота, а затем замена галогена на дитиофосфатную группу. Образуются хлориды N-третбутил-2-О,О-диалкилдитиофосфато-2-метилпропан-иммония (3). Действием основания соли иммония (3а-б) были переведены в соответствующие имины (4а-б). Обработкой водой имины и их соли были трансформированы в фосфорсодержащие альдегиды – 2-О,О-диалкилдитиофосфато-2-метилпропаналя или О,О-диалкил-S-(1,1-диметилэтокси) дитиофосфаты (5а-б). Нами использовались первые названия, т.к. мы изучали их наиболее важные реакции по альдегидной группе.



Следует отметить что, фосфорсодержащие альдегиды можно разделить на два типа – со связью P(IV)–C и P(IV)XC атома фосфора с остальной частью молекулы, где X=O, S. Соединения первого типа подробно описаны в обзорной статье [13], где фосфорил отделен от альдегидной группы п-числом атомов углерода: $\text{R}^1\text{R}^2\text{P}(\text{O})(\text{CR}^3\text{R}^4)_n\text{CHO}$, $n=0-16$. Следует заметить, что авторы этой работы называют их п-

формилалкилфосфонатами. Это не совсем корректно. Их нужно именовать п-оксоалкилфосфонатами, т.к. карбонил является младшей функциональной группой и его углерод входит в родоначальную структуру соединения. В более раннем обзоре [14] представлены соединения и второго типа: $\text{R}^1_2\text{P}(\text{O})\text{XCR}^2\text{R}^3\text{CHO}$, $\text{R}^2=\text{HO}$, RO ; R^2 , R^3 = алкил;

X=O,S. Фосфорсодержащий альдегид с тиольной серой (9) был синтезирован по схеме [15]



Фосфорсодержащие альдегиды (5) являются очень перспективными синтонами в синтезе полифункциональных P,S-, N, P, S – содержащих органических соединений. Нами изучались их реакции с триалкилортоформиатами, замещенным гидразином и гидразидом фосфорилированной уксусной кислоты. Под действием триэтилортоформиата в кислой среде легко происходит ацетализация по альдегидной группе – образуются дитиофосфорилированные ацетали (6а-б). При взаимодействии альдегида (5а) с 2,4-динитрофенил гидразином в этиловом спирте и гидразидом дифенилфосфинилуксусной кислоты в этилацетате синтезированы соответствующие гидразоны (7а) и (8а).

Экспериментальная часть

Синтез 2-О,О-диалкилдитиофосфато-2-метилпропаналей

2-О,О-диэтилдитиофосфато-2-метилпропаналь (5в).

К 6.20 г (0.038 моль) N-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанимина в 50 мл сухого CCl₄ добавляли по каплям 7.08 г (0.038 моль) О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты (1в), поддерживая температуру реакционной массы 0-5 °С. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. Через сутки в реакционную массу добавляли 10 мл (0.56 моль) воды с 2-3 каплями концентрированной соляной кислоты, поддерживая температуру 10-15 °С, смесь перемешивали при комнатной температуре в течение одного часа. Органический слой отделяли от водного и сушили его сульфатом магния. Удаляли растворитель и остаток перегоняли в глубоком вакууме. Получали 7.31 г (75%) 2-О,О-диэтилдитиофосфато-2-метилпропаналя (5в), т. кип 84-85 °С (0.08 мм рт.ст.), n_D²⁰ 1.5109.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.43 т (6H, CH₃CH₂, ³J_{HH} 7.0 Гц), 1.53 с и 1.54 с (6H, CMe₂), 4.2 м (4H, MeCH₂), 9.44 с (1H, CHO). Спектр ³¹P (CCl₄, δ, м.д.): 86.8.

Найдено, %: С 37.61; Н 6.51; Р 12.16; S 24.89. C₈H₁₇O₃PS₂. Вычислено, %: С 7.49; Н 6.69; Р 12.09; S 25.01.

2-О,О-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропаналь (5а). Аналогично предыдущему, из 5.65 г (0.035 моль) хлоримина и 7.50 г (0.035 моль) дитиофосфорной кислоты (1а) в 50 мл четыреххлористого углерода получали 7.03 г (74%) 2-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропаналя (5а), т. кип 88-89 °С (0.1 мм рт.ст.), n_D²⁰ 1.4971. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.42 д и 1.45 д (12H, CHMe₂, ³J_{HH} 6.0 Гц), 1.56 с и 1.58 с (6H, CMe₂), 4.90 гептет (2H, POCH, ³J_{HH} = ³J_{PH} 6.0 Гц),

9.54 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ³¹P (CCl₄, δ, м.д.): 84.08.

Найдено, %: С 42.37; Н 7.52; Р 11.02. C₁₀H₂₁O₃PS₂.

Вычислено, %: С 42.24; Н 7.44; Р 10.89.

2-О,О-дибутилдитиофосфато-2-метилпропаналь (5б)

Аналогично предыдущему, из 3.38 г (0.021 моль) хлоримина и 5.09 г (0.021 моль) дитиофосфорной кислоты (1б) в 30 мл четыреххлористого углерода получили 4.72 г (72%) 2-О,О-

дибутилдитиофосфато-2-метилпропаналя (5б), т. кип 103-105 °С (0.07 мм рт.ст.), n_D²⁰ 1.5011.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.06 т (6H, MeCH₂, ³J_{HH} 7.0 Гц), 1.56 с и 1.58 с (6H, Me₂CH), 1.33-2.05 м (8H, CH₂CH₂), 4.15 м (4H, POCH₂), 9.15 с (1H, CHO).

Спектр ЯМР ³¹P (CCl₄, δ, м.д.): 87.4. Найдено, %: С 49.91; Н 9.18; Р 7.92. C₁₂H₂₅O₃PS₂. Вычислено, %: С 49.72; Н 9.13; Р 8.01.

Синтез производных 2-О,О-

диалкилдитиофосфорилированных альдегидов

2,4-динитрофенилгидразон альдегида (5а).

К раствору 0.8 г (0.004 моль) 2,4-динитрофенилгидразина в 25 мл этилацетата при 70 °С добавляли 1.2 г (0.004 моль) альдегида (5а). Смесь охлаждали до комнатной температуры и оставляли на ночь. Кристаллы, выпавшие после удаления половины объема растворителя, отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из абсолютного спирта. Получали 1.6 г (80%) 2,4-динитрофенилгидразона 2-О,О-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропаналя (7а), т.пл 142-143 °С.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.48 д д (12H, Me₂CHO, ³J_{HH} 6.2 Гц), 1.88 с и 1.9 с (6H, CMe₂), 4.99 гептет (2H, Me₂CH, ³J_{HH} 6.2 Гц), 7.92 с (1H, CH=N), 8.03 д (1H_а, ³J_{HaHb} 9.5 Гц), 8.47 д д (1H_б, ³J_{HbHa} 9.5 Гц, ⁴J_{HcHb} 2.5 Гц), 9.24 д (1H_с, ⁴J_{HcHb} 2.5 Гц), 11.19 с (1H, NH).

Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ, м.д.): 85.13.

Найдено, %: С 41.50; Н 5.29; N 12.20; Р 6.88. C₁₆H₂₅N₄O₆PS₂. Вычислено, %: С 41.37; Н 5.43; N 12.08; Р 6.67.

Гидразон гидразида дифенилфосфинилуксусной кислоты и альдегида (5а). К теплomu раствору (50 °С) 0.56 г (2 ммоль) гидразида дифенилфосфинилуксусной кислоты в 10 мл абс. спирта добавляли 0.58 г (2 ммоль) 2-О,О-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропаналя. Реакционную массу нагревали 2 ч. при 80 °С и оставляли на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из спирта. Получали 1.0 г (81%) гидразона гидразида

дифенилфосфинилуксусной кислоты и 2-О,О-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропаналя, представляющие собой смесь двух геометрических изомеров (35:65).

Спектр ЯМР ^1H и ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.37 д (12H, OCHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 6.1 Гц), 1.68 с и 1.67 с (6H, CMe_2), 4.07 д (2H, CH_2P , $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 16.0 Гц), 4.96 гептет (2H, POCH , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 6.1 Гц), 7.50-8.13 м (10H, 2Ph и 1H $\text{CH}=\text{N}$), 9.45 уш.с (1H, NH); δ_{P} 84.68 и 32.33 м.д. (35%) и 1.40 д (12H, OCHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 6.1 Гц), 1.73 с и 1.74 с (6H, CMe_2), 3.56 д (2H, CH_2P , $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 13.0 Гц), 4.96 гептет (2H, POCH , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 6.0 Гц), 7.50-8.13 м (10H, 2Ph и 1H $\text{CH}=\text{N}$), 10.80 уш.с (1H, NH); δ_{P} 85.91 и 30.09 м.д. (65%).

Найдено, %: C 53.47; H 6.50; N 5.07; P 11.58. $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$.
Вычислено, %: C 53.33; H 6.34; N 5.18; P 11.46.

О,О-диизопропил-S-(2-метил-1,1-диэтоксипропил)дитиофосфат (6a).

К смеси 4.1 г (0.014 моль) альдегида (5a) и 4.4 г (0.03 моль) триэтилортоформиата добавляли 2 капли серной кислоты. Наблюдалось небольшое разогревание. Смесь оставляли на 2 сут. Отогнав избыток ортоэфира, остаток перегоняли в глубоком вакууме. Получали 3.5 г (70%) О,О-диизопропил-S-(2-метил-1,1-диэтоксипропил)дитиофосфата, т. кип. 106-108 $^{\circ}\text{C}$ (0.07 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.19 т (6H, CH_2Me , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.0 Гц); 1.36 д, 1.37 д (12H, Me_2CHO , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 6.1 Гц), 3.73 м (4H, OCH_2), 4.76 с (1H, CH); 4.85 гептет (2H, POCH , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 6.1 Гц). ЯМР ^{31}P (CCl_4 , δ , м.д.): 88.1. Найдено, %: C 46.72; H 8.57; P 8.73; S 17.71. $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C 46.90; H 8.72; P 8.64; S 17.87.

О,О-дибутил-S-(2-метил-1,1-диэтоксипропил)дитиофосфат (6б).

Аналогично предыдущему, из 4.1 г (0.013 моль) альдегида (5б) и 4.2 г (0.028 моль) триэтилортоформиата получили 3.6 г (71%) О,О-дибутил-S-(2-метил-1,1-диэтоксипропил)дитиофосфата (6б), т. кип. 128-130 $^{\circ}\text{C}$ (0.03 мм рт.ст.). ЯМР ^{31}P (CCl_4 , δ , м.д.): 89.2. Найдено, %: C 49.61; H 9.19; P 8.13. $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C 49.72; H 9.13; P 8.01.

N-трет-бутил-2-О,О-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропанамин (4a). Метод А: К раствору 6.2 г (0.016 моль) хлорида 2-О,О-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропанаминия (3a) в 25 мл сухого эфира добавляли по каплям 1.62 г (0.016 моль) триэтиламина, поддерживая температуру реакционной массы -5 – 0 $^{\circ}\text{C}$. Температуру реакционной смеси доводили до комнатной и перемешивали в течение 3 ч. Выпавший гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали, удаляли растворитель, остаток перегоняли в глубоком вакууме. Получали 4.1 г (77%) N-трет-бутил-2-О,О-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропанамин (4a), т. кип. 91-92 $^{\circ}\text{C}$ (0.02 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.31 с (9H, CMe_3), 1.46 д и 1.48 д (12H, Me_2CHO , $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 6.1 Гц), 1.66 с и 1.68 с (6H, CMe_2), 4.96 гептет (2H, OCHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 6.1 Гц), 7.95 с

(1H, $\text{CH}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CCl_4 , δ , м.д.): 86.7. Найдено, %: C 49.63; H 8.99; P 8.97; S 18.69. $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{PS}_2$. Вычислено, %: C 49.54; H 8.91; P 9.12; S 18.87.

Метод Б: К 11.3 г (0.07 моль) N-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанаминия в 50 мл сухого эфира, при перемешивании добавляли по каплям 15.0 г (0.07 моль) О,О-диизопропилдитиофосфорную кислоту (1a), поддерживая температуру реакционной массы 0-5 $^{\circ}\text{C}$. Температуру поднимали до комнатной, перемешивали 6 ч. и оставляли стоять на 20-24 ч. Смесь обрабатывали 7.1 г (0.07 моль) триэтиламина, поддерживая температуру 0-5 $^{\circ}\text{C}$. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 часов. Выпавший гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали, удаляли растворитель, остаток перегоняли в глубоком вакууме. Получили 16.8 г (71%) продукта (4a), т. кип. 86-87 $^{\circ}\text{C}$ (0.07 мм рт.ст.)

N-трет-бутил-2-О,О-дибутилдитиофосфато-2-метилпропанамин (4б). Из 5.8 г (0.014 моль) хлорида

2-О,О-дибутилдитиофосфато-2-метилпропанаминия и 1.42 г триэтиламина получали 4.06 г (79%) N-трет-бутил-2-О,О-дибутилдитиофосфато-2-метилпропанамин (4б), т. кип. 126-127 $^{\circ}\text{C}$ (0.08 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.08 т (3H, CH_3CH_2 , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 1.28 с (9H, CMe_3), 1.46 с и 1.48 с (6H, CMe_2), 1.35-2.0 м (8H, CH_2CH_2), 4.02-4.43 м (4H, POCH_2); 7.84 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CCl_4 , δ , м.д.): 90.22. Найдено, %: C 54.40; H 9.48; P 8.31; N 3.67. $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{NO}_2\text{PS}_2$. Вычислено, %: C 52.29; H 9.33; P 8.43; N 3.81.

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_a / 2013.

Литература

1. Газизов М.Б. Реакции О-метилдиэтилтиофосфината с арилиденхлоридами / М.Б. Газизов, Г.Д. Валиева, Л.Р. Багаува, О.Д. Хайруллина, Р.Ф. Каримова // Вестник Казан. технол. ун-та. -2012.-Т. 15.- №4.- С.10-12
2. Газизов М.Б. Реакции S-метил-диэтилтиофосфината с арилиден хлоридами / М.Б. Газизов, Г.Д. Валиева, Л.Р. Багаува, Р.К. Исмагилов, Г.Ф. Каримова, С.Ю. Иванова // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2012.-Т.15, №6.-С.7-9
3. Gazizov Mukattis B. New products of the reaction of aldimines with dialkylphosphites / Mukattis B. Gazizov, Rafail A. Khairullin, Anastasya I. Alehina, 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
4. Газизов М.Б. Взаимодействие диалкилфосфористых кислот с N-алкил- 2-хлоральдегидиминами / М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, А.А. Минниханова, А.И. Алехина, А.А. Башкирцев, О.Г. Синяшин // Доклады РАН.-2012.-Т.433, №3.-С.1-5

5. Gazizov Mukattis B. Phosphorylated aziridium salts: synthesis and ring opening with nucleophiles / Mukattis B. Gazizov, Pafail A. Khairullin, Alina A. Minnikhanova, Anastasya I. Alekhina, Rashid Z. Musin, Oleg G. Sinyashin // *Mendelev Commun.* 2011.-V21.-P. 1-3
6. 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
7. Gazizov Mukattis B. Reaction of Dialkylphosphites with N-alkyl-2-chloroaldimines / M.B. Gazizov, R.A. Khairullin, A. A. Minnikhanova, A.I. Alekhina, A.A. Bashkirtsev, O.G. Sinyashin // *Russian Journal of General Chemistry.* – 2012.-V. 80, №12.-P. 2425-2429
8. 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.
9. 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
10. 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 Казан. технол. ун-та.*-2013.-Т.16, № - С.
11. De Kimpe N. The Synthesis of α -halogenated imino Compounds / N. De Kimpe, N. Schamp // *Organic Preparation and Procedures Int.*-1979.-V. 11, Issues 3-4.-P.115-199
12. De Kimpe N. Reactivity of α -halogenated imino Compounds N. De Kimpe, D.B. Laurent, N.Schamp // *Organic Preparation and Procedures Int.*-1980. V.12, Issues 1-2.-P. 49-180
13. Iorga B. Phosphorylated Aldehydes: Preparation and Synthetic Uses / Iorga, F. Eymery, V. Mouries, Ph. Savignac // *Tetrahedron: Pergamon.*-1954.-V.54.- P. 14637-14677
14. Разумов А.И. Фосфорилированные альдегиды / А.И. Разумов, Г.Г. Лиорьер, В.В. Москва, М.П. Соколов // *Успехи химии.*-1973.-Т.42, Вып.7. -С. 1199-1224
15. Michalski J. Reaction of dialkoxyoxophosphorane-sulphenyl chlorides with enol esters and esters / J. Michalski, S. Musierowicz // *Chem. and Ind.*-1959.- P.565

© **Р. А. Хайруллин** – канд.хим.наук, доцент кафедры органической химии КНИТУ, khairullin_rafail@mail.ru; **М. Б. Газизов** – д-р хим. наук. проф. той же кафедры, mukattisg@mail.ru; **Н. Г. Аксёнов** – аспирант той же кафедры, n.aksenov88@yandex.ru; **К. А. Никитина** – канд.хим. наук, мнс. ФГБОН ИОФХ им. А.Е Арбузова КазНЦ РАН, nikitina@iopc.ru.