

Р. А. Хайруллин, М. Б. Газизов, Н. Г. Аксёнов,
Ш. Н. Ибрагимов, А. И. Перина, А. Ю. Бандикова, Ю. С. Кириллина

ИНТЕРМЕДИАТНАЯ ИММОНИЕВАЯ СОЛЬ РЕАКЦИИ

О,О-ДИАЛКИЛДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ С N-АЛКИЛ-2-ХЛОРАЛЬДИМИНАМИ

Ключевые слова: интермедиатная иммониевая соль, перфтортолуол, желтоватый порошок, обратимость протонирования, триметилфосфит, триэтиламин, влага воздуха.

Образуется интермедиатная иммониевая соль – О,О-диалкилдитиофосфат N-алкил-2-хлоральдиммония, с изменяющейся структурой в растворе CCl₄. В перфтортолуоле при -10 ÷ -50 °C она была получена в виде желтоватого порошка. Изучены реакции интермедиатной соли с триметилфосфитом, триэтиламином и с влагой воздуха, которые подтверждают обратимость протонирования иминной группы.

Key words: intermediate immonium salt, perfluorotoluene, sawlow powder, protonation reversibility, trimethylphosphite, triethylamine, air moisture.

Intermediate immonium salt – N-alkyl-2-chloroaldimmonium O,O-dialkyldithiophosphate with variable structure in CCl₄ solution is formed. At -10 ÷ -50 °C in perfluorotoluene solution it was obtained as sawlow powder. Its reactions with trimethylphosphite, triethylamine and air moisture were studied, which confirmed a reversibility of imine group protonation.

Введение

N-алкилгалогенозамещенные альдимины присоединяют диалкилфосфористые и диалкилтиофосфористые кислоты [1] и они протонируются по N (III) О,О-диалкилдитиофосфорными кислотами (1) [2-3]. В N-алкил-2-хлоральдиминах (2) в отличие от незамещенных альдимinov, имеется дополнительный реакционный центр – одиночный атом хлора. В продуктах присоединения диалкилфосфитов к соединениям (2) этот атом хлора проявляет высокую подвижность [4-7].

При длительном стоянии при комнатной температуре они трансформируются в новые соединения различного строения. Через интермедиатную соль азиридиния происходит изомеризация 2-хлоралкильного радикала у Р (IV) в 1-хлоралкильный. Были выделены соли фосфорсодержащих азиридина и фосфорилированного хлоралкиламмония. Последний с метоксильной группой у Р (IV) превращался в соответствующий хлорсодержащий бетаин.

В предыдущей работе [8] нами было показано, что взаимодействие кислот (1) с 2-хлоральдиминами (2) происходит по обоим реакционным центрам с образованием хлоридов N-алкил-2-О,О-диалкилдитиофосфато-2-метилпропанаммония (3). Предполагалось образование интермедиатной соли (4) в результате протонирования N(III) иминной группы. Для подтверждения этого нами использовались проведение взаимодействия между соединениями (4) и (2) при низких температурах, изучение реакции с помощью динамической ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C и ³¹P, а также различные трансформации интермедиатной соли (4).

Нами установлено, что реакция между соединениями (1а) и (2в, R²=Bu-t) в CDCl₃ начинается уже при -60 °C. Методом ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H и ³¹P нам удалось зафиксировать образование первичной соли (4а, R¹=i-Pr, R²=t-Bu). В этой соли протон N⁺H фрагмента резонирует при 12 м.д.,

а атом фосфора – при δр 108 м.д. Для сравнения, протон этого фрагмента в аналогичной соли из Cl-незамещенного имина – в О,О-диизопропилдитиофосфате N-трет-бутил-2-метилпропанаммония Me₂CHCH=N⁺HBu-t (i-PrO)₂P(S)S⁻ (5), специально синтезированного в качестве модельного соединения, резонирует при 13.1 м.д., а атом фосфора – при δр 107.8 м.д.

Изучением реакции методом динамической ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H, ³¹P и ¹³C, нами найдено, что с повышением температуры и увеличением времени развития процесса постепенно изменяются спектральные характеристики интермедиатной первичной соли (4а). Происходит и постепенное образование продукта реакции – N-трет-бутил-2-О,О-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропанаммониевой соли (3в).

В спектрах ЯМР ³¹P реакционной смеси наблюдается два резонансных сигнала, относящиеся к атомам фосфора конечной соли иммония (3в) и интермедиата с изменяющейся структурой (4а) в растворе CCl₄. С повышением температуры и увеличением времени прохождения реакции, происходит увеличение содержания продукта реакции (3в) и уменьшение содержания интермедиата (4а). Приводятся температура (°C), время (мин) с момента смешения реагентов, δр в интермедиатной соли (содержание %) м.д.; δр в продукте реакции (содержание %), м.д.: -60, 2, 107.48 (100.00), – (0.00); -50, 23, 107.12 (100.00), – (0.00); -30, 54, 105.10 (99.94), 84.48 (0.06); -20, 73, 101.46 (99.92), 84.59 (0.08); -10, 88, 100.47 (97.73), 84.61 (2.27); 0, 109, 99.15 (91.99), 84.6 (8.01); 10, 130, 97.59 (75.94), 84.87 (24.06); 20, 143, 95.86 (54.88), 85.02 (45.12); 20, 182, 98.76 (20.33), 85.19 (79.67); 25, 222, 98.76 (10.75), 85.26 (89.25); 25, 310, 98.70 (4.34), 85.35 (95.66); 25, 420, – (0.00), 85.36 (100.00).

В спектрах ЯМР ¹³C так же обнаруживаются два набора резонансных сигналов, относящиеся к продукту (3в) и интермедиату (4а). Причем, с по-

Метиновый протон в исходном имине резонирует при δ 7.7 м.д. В спектре ЯМР ^1H реакционной смеси при -32°C сразу после смешения реагентов сигнал метинового протона наблюдается в более сильном поле при δ 6.18 м.д. По мере развития реакции этот сигнал постепенно сдвигается в более

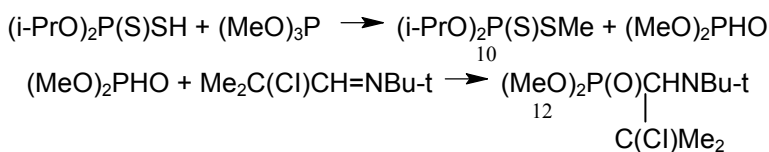
Наиболее сложная картина наблюдается в спектре ЯМР ^1H реакционной массы для SH-протона кислоты (1a). При -60°C сигнал протона кислоты при δ 3.2 м.д. отсутствует, наблюдается новый сигнал при δ 12 м.д., что свидетельствует о протонировании иминного атома азота. С повышением температуры и развитием химического процесса этот сигнал сначала постепенно сдвигается в область сильных полей ($12.0 \rightarrow 4.93$ м.д.), а затем происходит постепенное смещение с слабого поля ($4.93 \rightarrow 13.70$ м.д.), то есть до его значения в продукте реакции (3a).

[illegible]

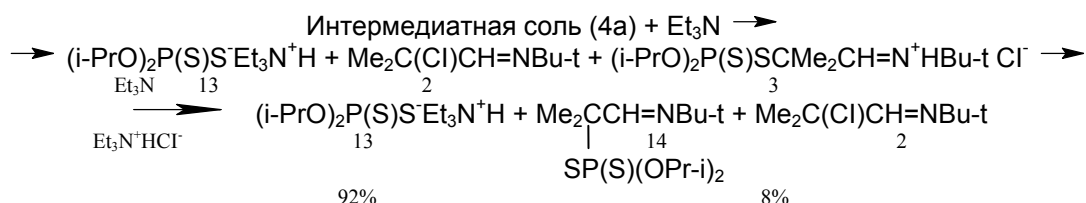
При взаимодействии интермедиатой соли (4а) с триметилфосфитом (8) основными продукта-

$$\begin{array}{l}
 \text{Интермедиатная соль (4а) + P(OMe)}_2 \rightleftharpoons \\
 \rightarrow (\text{i-PrO})_2\text{P(S)SMe-O-P}^+(\text{OMe})_2\text{H} + \text{Me}_2\text{C(Cl)CH=NBu-t} \rightarrow \\
 \rightarrow (\text{i-PrO})_2\text{P(S)SMe} + (\text{MeO})_2\text{PHO} + \text{Me}_2\text{C(Cl)CH=NBu-t} \rightarrow \\
 \rightarrow (\text{i-PrO})_2\text{P(S)SMe} + (\text{MeO})_2\text{P(O)CH-NHBu-t} \\
 | \\
 \text{C(Cl)Me}_2
 \end{array}$$

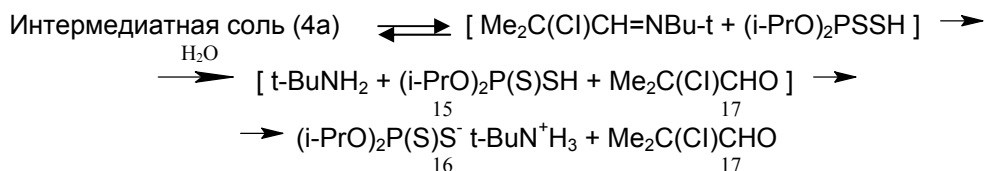
присоединяется по иминной группе соединения (2) с образованием вещества (12). Эти две реакции, приводящие к продуктам (10) и (12) были смоделированы:



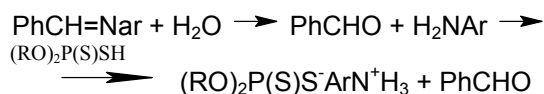
дитиофосфатоимин (14) с 8% выходом. Его образование можно объяснить тем, что часть интермедиата (4а) в условиях реакции успевает трансформироваться в иммониевую соль (3в), которая под действием триэтиламина превращается в имин (14)



единения (1) и (2). Имин влагой воздуха гидролизуетея в *трет*-бутиламин (15) и 2-метил-2-хлорпропаналь (17). Взаимодействие образующегося амина (15) с кислотой (1а) приводит к соли (16).



гой воздуха, а если в системе имеется дитиофосфорная кислота, то образуется ее соль (18) [4].



Из 5.9 г (0.03 моль) N-бензил-2-метил-2-хлорпропанимина (26) в 25 мл CCl_4 и 5.6 г (0.03 моль) O,O- диэтилдитиофосфорной кислоты (16) получили 6.8 г (59%) продукта (36), т.пл. 118-119⁰ С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.40 т (6H, MeCH_2 ,

$^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 2.00 с и 2.01 с (6H, CMe_2), 4.01-4.22 м (4H, POCH_2), 5.11 с (2H, PhCH_2), 7.36-7.80 м (5H, Ph) 8.61 с ($\text{CH}=\text{N}^+$), 15.28 уш.с. (1H, N^+H). Спектр ЯМР ^{31}P (CCl_4 , δ , м.д.): 87.64 м.д. Найдено, %: C 47.28, H 6.47, N 3.50, P 7.91. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{ClNO}_3\text{PS}_2$. Вычислено, %: C 47.18, H 6.60, N 3.67, P 8.11.

Синтез интермедиатной соли (4а)

К охлажденному до -10°C раствору 2.14 г (0.01 моль) О,О-диизопропилдитиофосфорной кислоты (1а) в 5 мл перфтортолуола за 5 минут прикапывали раствор 1.62 г (0.01 моль) *N*-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанимина (2в) в 5 мл перфтортолуола. Через 5 минут после смешения выпадал кристаллический продукт, который сразу же отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодного перфтортолуола и сушили в вакууме. Получили 3.57 г (95%) интермедиата в виде желтоватого порошка.

Вычислено, %: C 44.73; H 8.31; P 8.24.; S 17.05. $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{ClNO}_2\text{PS}_2$.

Найдено, %: C 44.49; H 8.46; P 8.07.; S 16.81

Взаимодействие интермедиатной соли (4а) с триэтиламином

К охлажденному до -10°C раствору 2.0 г (0.0053 моль) интермедиата (4а) в 10 мл эфира прикапывали 0.54 г (0.0053 моль) триэтиламина, перемешивали в течение 1 ч. Отфильтровывали выпавший осадок (1.5 г), отгоняли эфир и остаток перегоняли. Кристаллический продукт представляет собой дитиофосфатную соль триэтиламина (13).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.41 д (12H, Me_2CHO , $^3J_{\text{HH}}$ 6.1 Гц), 1.53 т (9H, CH_3CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 3.41 кв (6H, CH_3CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 4.81 гептет (2H, CHOP , $^3J_{\text{HH}}$ 6.1 Гц), 10.08 сильно уш. с (1H, N^+H).

Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.д.): 108.0.

В результате перегонки получали исходный *N*-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанимин (2в), т. кип $61-62^\circ\text{C}$ (40 мм рт.ст.). n_D^{20} 1.4285.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.29 с (9H, CMe_3), 1.77 с (6H, CMe_2), 7.69 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$).

Согласно данным спектров ЯМР ^1H и ^{31}P в реакционной массе обнаруживается минорный продукт – *N*-трет-бутил-2-О,О-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропанимин (14), которого ввиду малого содержания не удалось выделить в индивидуальном виде. Очевидно, незначительная часть интермедиата в условиях реакции превращается в соль иммония (3), которая под действием триэтиламина теряет HCl , превращаясь в имин (14).

Взаимодействие интермедиатной соли (4а) с триметилфосфитом (8)

К охлажденному до -10°C раствору 1.97 г (0.0053 моль) соли (4а) в 15 мл сухого эфира при перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.65 г (0.0053 моль) триметилфосфита в 5 мл сухого эфира. Оставляли на 1 сутки. Растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Выделяли фракцию с т. кип $70-73^\circ\text{C}$ (0.08 мм рт.ст), которая представляет собой смесь двух соединений:

1) О,О-диизопропил-S-метилдитиофосфат. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.36 д (12H,

Me_2CH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.0 Гц), 2.32 д (3H, SMe , $^3J_{\text{HH}}$ 17.0 Гц), 4.82 гептет (2H, CHOP , $^3J_{\text{HH}}$ 6.0 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.д.): 92.96.

2) О,О-диметил[1-(трет-бутиламино)-2-метил-2-хлорпропил]фосфонат (12). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.14 с (9H, CMe_3), 1.67 с и 1.73 с (6H, CMe_2), 1.82-1.87 уш.с (1H, NH). 3.15 д (1H, PCH , $^2J_{\text{HH}}$ 20.0 Гц), 3.76 д (6H, POMe , $^3J_{\text{PH}}$ 11.0 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CCl_4 , δ , м.д.): 30.0.

Взаимодействие *N*-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанимина (2в) с диметилфосфористой кислотой (11)

В сухом токе аргона смешивали 12.98 г (0.118 моль) диметилфосфита (11) и 19.07 г (0.118 моль) хлоримина (2в). Наблюдалось незначительное разогревание реакционной массы. Смесь оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Продукт выделяли осаждением из эфира, отфильтровывали и получали 26.51 г (83%) О,О-диметил(1-трет-бутиламино-2-метил-2-хлорпропил)фосфоната (12), т.пл. 76°C . Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.29 с (9H, CMe_3); 1.83 с и 1.90 с (6H, CMe_2); 1.82-1.87 уш. с (1H, NH); 3.37 д (1H, PCH , $^2J_{\text{PH}}$ 20 Гц); 3.93 д и 3.94 д (6H, P(OMe)_2 , $^3J_{\text{PH}}$ 11 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CCl_4 , δ): 29.3 м.д.

Действие влаги на интермедиатную соль (4а)

Соль (4а) в виде желтоватого порошка, оставляли в открытой чашке на 3 дня. Побелевший продукт промывали CCl_4 , отфильтровывали нерастворившийся осадок, который представлял собой О,О-диизопропилдитиофосфат трет-бутиламмония (16).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.47 д (12H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.1 Гц), 1.74 с (9H, CMe_3), 4.80 гептет (2H, CHOP , $^3J_{\text{HH}}$ 6.1 Гц), 8.14 уш. с (3H, N^+H). Согласно данным спектра ЯМР ^1H фильтрат содержит 2-хлорпропаналь (17).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.70 д (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 4.51 д.кв (1H, CHCl , $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 5.0 Гц), 9.71 д (1H, CHO , $^3J_{\text{HH}}$ 5.0 Гц).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C снимали на приборе AVANCE 400 WB (рабочая часть 400.13 и 100.61 МГц) в CDCl_3 . Химические сдвиги указаны относительно ТМС, используя сигналы остаточных протонов или ядра углерода дейтерированного растворителя. Спектры ЯМР ^{31}P регистрированы на приборах AVANCE 400 WB (161.98 МГц) и BrukerMSL-400 (162 МГц), химические сдвиги ядер фосфора указаны относительно внешнего стандарта – 85 %-ной H_3PO_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №13-03-7098_р поволюжье _а/2013 и Минобрнауки РФ (задание №2014/56 в рамках базовой части госзадания).

Литература

1. Коновалова И.В. Реакция Пудовика / И.В. Коновалова, Л.А. Бурнаева // Казань: Издательство Казанского Университета. -1991.-146 с.
2. 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
3. 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
4. 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. Latipov, Alsu A. Balandina, Rashid Z. Musin, Oleg G. Sinyashin // Mendeleev Commun. 2008.-V18.- P. 262-264
5. Газизов М.Б. Взаимодействие диалкилфосфористых кислот с N-алкил- 2-хлоральдегидимидами / 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
6. 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 // Mendeleev Commun. 2011.-V21.-P.1-3
7. Gazizov Mukattis B. Reaction of Dialkylphosphites with N-alkyl-2-chloroaldehydes / 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. Газизов М.Б. Реакции диалкилфосфористых кислот с N-алкил-2-хлоральдегидами / М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, А.А. Минниханова, А.И. Алехина, А.А. Башкирцев // Вестник КТУ.-2010, №5. С.55-59
9. Хайруллин Р.А. Реакции N-трет-бутил-2-хлоральдегида с О,О-диалкилдитиофосфорными кислотами / Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, Н.Г. Аксенов, О.И. Гнездилов // Вестник КТУ.-2013, №21, С.98-102
10. Пудовик А.Н. Новый метод синтеза эфиров фосфорных и тиофосфиновых кислот XXV. Присоединение диалкилфосфористых и диалкилдитиофосфорных кислот к анилам к анилам / А.Н. Пудовик, М.К. Сергеева // ЖОХ.-1955.-Т.25.-С.1759-1766

© 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 – асп. той же кафедры, n.aksenov88@yandex.ru; Ш. Н. Ибрагимов - канд. хим. наук, доц. той же кафедры; А. И. Перина - канд. хим. наук, доц. той же кафедры; А. Ю. Бандикова – студ. той же кафедры; Ю. С. Кириллина - студ. той же кафедры.

© R. A. Khairullin - associate professor, KNRTU, , khairullin_rafail@mail.ru; M. B. Gazizov – Prof., KNRTU, mukattisg@mail.ru; N. G. Aksenov - graduate stud. KNRTU; Sh. N. Jbragimov - associate professor, KNRTU; A. I. Perina - associate professor, KNRTU; A. Ju. Bandikova – stud. KNRTU; Ju. S. Kirillina – stud. KNRTU.