

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 арилиминов, альдегидов и кетонов является их взаимодействие с гидрофосфорильными соединениями, в частности, диакилфосфитами, 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, алколоидами (хинином, гидрохинином, гидрохимидином) – подробно приведены в обзорной части работы [15]. Значительно реже описаны реакции иминов с гидротиофосфорильными соединениями. Они протекают в условиях щелочного катализа с образованием 1-тиофосфорил содержащих аминов [13, 16]. Таким образом, гидрофосфорильные и гидротиофосфорильные соединения присоединяются по связи C=N иминов. По аналогии с вышеуказанными реакциями сначала предполагалось, что меркаптотиофосфорильные соединения, в частности O,O-диалкилдитиофосфорные кислоты (1) образуют продукты присоединения по иминной группе анилов – N-ариларенкарбиминов (2) [16]. $(R_1O)_2P(S)SH + R_2C_6H_4CH=NC_6H_4R_3 \rightarrow R_2C_6H_4CH-SP(S)(OR_1)_2$ 1 2 3 NHC₆H₄R₃ Однако исследование этой реакции с привлечением физико-химических методов анализа позволили установить, что процесс сначала останавливается на стадии протонирования иминной группы с образованием солей иммония (4) [17]. Последние в растворе при комнатной температуре обратимо превращаются в продукты присоединения (5). При нагревании в толуоле соединение (5) трансформируется в сложную смесь продуктов [17]. $(R_1O)_2P(S)SH + PhCH=NR_2 \rightarrow PhCH=N+HR_2^+S(S)P(OR_1)_2$ PhCHSP(S)(OR₁)₂ 4 NHR₂ 5 Нами была проведена реакция одного из представителей алифатических иминов, а именно N-трет-бутилимина изомасляного альдегида – N-трет-бутил-2- метилпропанимина (6) с O,O- диизопропилдитиофосфорной кислотой (1a). Реакция в разбавленном растворе (CCl₄) при 0 °C завершается уже за 15 минут. Образуется продукт протонирования (7) – устойчивый при комнатной температуре: согласно данным спектров ЯМР ¹H и ³¹P реакционной смеси, снятых через 1 час и 4 суток его превращение в продукт присоединения (8) не происходит. $Me_2CHCH=NBu-t + (i-PrO)_2P(S)SH \rightarrow Me_2CHCH=N+HBu-t + (iPrO)_2P(S)S^-$ Me₂CHCHNBu-t 6 7 8 SP(S)(OPr-i)₂ Ранее было показано, что, если в альдегидный фрагмент имина вместо метильных групп ввести электроакцепторные атомы хлора, как это имеет место в случае иминов хлораля (9), то протонирование иминной группы вообще не

обнаруживается и сразу образуется продукт присоединения по связи C=N (10) [18] $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{NX} + (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH} \rightarrow \text{CCl}_3\text{CH}-\text{NHX} \quad 9 \rightarrow 10$ $\text{SP}(\text{S})(\text{OR})_2$ $\text{X}=\text{Ac}, \text{Ph}; \text{R}=\text{Et}, \text{i-Pr}$

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 лишь по иминной группе. Мы предположили, что в 2-моно-хлорзамещенном имидах (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 O,O-диалкилдитиокислотами (1) ранее не была описана в литературе. Сначала нами методом конкурирующих реакций было показано, что основность N(III) в монохлорзамещенном имидах (11) действительно понижена по сравнению с его Cl-незамещенным аналогом (6)

$$\text{Me}_2\text{CHCH}=\text{NBu-t} + \text{Me}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CH}=\text{NBu-t} + (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH} \rightarrow \text{Me}_2\text{CHCH}=\text{N}^+\text{HBu-t} + \text{S}(\text{S})\text{P}(\text{OR})_2 + 11 \rightarrow 6 \rightarrow 11$$

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 °C, мы надеялись, что и Cl-замещенный имин (11) будет реагировать с ней легко. Мы впервые нашли, что взаимодействие между соединениями (1) и (11) в разбавленном растворе CCl_4 начинается уже при -250°C и довольно сильно ускоряется при +5 °C и окончательно завершается через 20 часов. Конечными продуктами реакции являются 2-O,O-диалкилдитиофосфато- иммониевые соли (13). Это свидетельствует о протекании реакции по обоим реакционным центрам. $\text{Cl} + \delta \text{Cl} + \delta (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH} + \text{Me}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CH}=\text{NBu-t} \rightarrow \text{Me}_2\text{C}-\text{CH}=\text{N}^+\text{HBu-t} + \text{Me}_2\text{C}-\text{CH}-\text{NBu-t} + \text{Me}_2\text{C}-\text{CH} \cdots \text{NBu-t}$ 1, R=i-Pr(a), n-Bu (б), Et (в) – $\delta - \delta \text{S}=\text{PS} \cdots \text{H} \text{S}=\text{PS} \cdots \text{H} \text{S}=\text{PS}^- \cdots \text{H} \text{RO} \text{OR} \text{RO} \text{OR} \text{RO} \text{OR}$ 12 $\text{Me}_2\text{C}-\text{CH}=\text{N}^+\text{HBu-t}$ [ИНТЕРМЕДИАТ] $\text{S}-\text{P}=\text{S} \text{Cl}^- \text{RO} \text{OR}$ 13 а-в В спектре ЯМР ^1H протон кислоты (1) резонирует при δ 3.2 м.д. В спектре реакционной смеси при -250°C этот сигнал отсутствует, но наблюдается новый сигнал при δ 7 м.д., что свидетельствует о взаимодействии кислоты с иминным атомом азота. Атом фосфора в O,O-диалкилдитиофосфатном анионе резонирует при δ 110 м.д. В спектре реакционной смеси в интервале температур

-25 , 250С, этот сигнал отсутствует. Наблюдается новый сигнал при δ 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 ^{13}C реакционной смеси на стадии образования интермедиата формирование нового 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 , ^{13}C и ^{31}P (экспериментальная часть). Альдиммониевые катионы могут существовать в виде двух геометрических изомеров. Отнесение к определенному изомеру производился по величине константы спин-спинового взаимодействия метинового протона с $=\text{NH}$ протоном [22]. В транс-изомере метиновый протон проявляется в виде дублета с $^3J_{\text{NH}}$ 17-18 Гц. В цис-изомере он проявляется в виде синглета, т.е. $^3J_{\text{NH}} \sim 0.0$ Гц. Многие известные иммониевые соли имеют транс-конфигурацию [22]: $\text{H H C=N}^+ \text{ Ph R R Me Ph 4-ClC}_6\text{H}_4$ δCH , м.д. 8.8 9.15 9.33 $^3J_{\text{NH}}$, Гц 17.0 18.0 17.4 В синтезированных нами солях (13) CH -протон в спектре ЯМР ^1H проявляется в виде синглета, т.е. они имеют цис-конфигурацию. $\text{H H C=N}^+ \text{ Me}_2\text{C Bu-t Cl}^- \text{ SP(S)(OR)}_2$ Экспериментальная часть Взаимодействие N-трет-бутил-2-метилпропанимина (6) с O,O-диизопропилдитиофосфорной кислотой К раствору 1 г (4.66 ммоль) кислоты (1a) в 5 мл CCl_4 добавляли по каплям раствор 0.59 г (4.66 ммоль) ими́на в 5 мл CCl_4 при 0 0C. 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%) O,O-диизопропилдитиофосфата 2-метилпропаниммония. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.35 д (12H, OCHMe_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 O,O-диизопропил- дитиофосфорной кислоты со смесью N-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанимина (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 0C. 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 иминов, а именно N-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанимина (11), а сигнал опорного метинового протона имиона (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 имиона (11) в глубоком вакууме, получали 3.1 г (91%) O,O-диизопропилдитиофосфата 2-метилпропаниммония (7). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.31 д (12H, Me_2CHO , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 6.1 Гц), 1.38 д (6H, Me_2CH , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 1.63 с (9H, CMe_3), 3.63 секстет (1H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 4.75 гептет (2H, CHOP , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 6.6 Гц), 8.51 д (1H, $\text{CH}=\text{N}^+$, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 9.0 Гц), 13.3 уш. с (1H, N^+H). Взаимодействие N-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанимина с O,O-диалкил- дитиофосфорными кислотами Синтез хлорида N-трет-бутил-2-O,O-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) O,O-диэтилдитиофосфорной кислоты, поддерживая температуру от 0,5 $^{\circ}\text{C}$. Реакционная смесь приобретала желто-зеленый цвет. Температуру реакционной массы довели до 20 $^{\circ}\text{C}$ 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-O,O-диэтилдитиофосфато-2-метилпропаниммония (13в), т.пл 112 $^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.18 т (6H, CH_2CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.0 Гц), 1.45с (9H, CMe_3), 1.80 с (6H, CMe_2), 4.0 д к (4H, CH_2OP , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.0 Гц, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 10.3 Гц), 8.7 с (1H, $\text{CH}=\text{N}^+$), 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-O,O-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) O,O-диизопропилдитиофосфорной кислоты в 70 мл CCl_4 получили 20.5 г (81%) хлорида N-трет-бутил-2-O,O-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропаниммония (13а), т.пл 147 $^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.18 д (12H, Me_2CH , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 6.1 Гц.), 1.52 с (9H, CMe_3), 1.85 с (6H, CMe_2), 4.62 гептет (2H, CHOP , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 6.1 Гц.), 8.76 с ($\text{CH}=\text{N}^+$), 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-O,O-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) O,O-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 , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 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 , $\text{N}+\text{H}$). 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 .