

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 O,O-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 O,O-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 иминного атома азота, а затем замена галогена на дитиофосфатную группу. Образуются хлориды N-третбутил-2-O,O-диалкилдитиофосфато-2-метилпропанниммония (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-O,O-диалкилдитиофосфато-2-метилпропанами или O,O-диалкил-S-(1,1-диметилоксиэтил) дитиофосфаты (5а-б). Нами использовались первые названия, т.к. мы изучали их наиболее важные реакции по альдегидной группе.

$(RO)_2P(S)SH + Me_2C(Cl)CH=NBu-t \xrightarrow{1, R = i-Pr (a), Bu (б), Et (в) Et_3N} Me_2C-CH=N+HBu-t Cl^-$
 $Me_2C-CH=NBu-t \xrightarrow{SP(S)(OR)_2 -Et_3N \cdot HCl} SP(S)(OR)_2 CH(OEt)_3$
 $3 \text{ а-в} \xrightarrow{+H_2O/H^+} 4 \text{ а-б} \xrightarrow{Me_2C-CHO} SP(S)(OR)_2 CH(OEt)_3$
 $5 \text{ а-в} \xrightarrow{NH_2NHC_6H_3(NO_2)_2-2,4} Me_2C-CH(OEt)_2$
 $Me_2C-CH=NNHC_6H_3(NO_2)_2-2,4 \xrightarrow{SP(S)(OR)_2} H_2NNHCOCH_2P(O)Ph_2$
 $SP(S)(OR)_2 \text{ 7а 6 а-б} \xrightarrow{Me_2C-CH=NNHCOCH_2P(O)Ph_2} SP(S)(OR)_2 \text{ 8а}$

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 n-числом атомов углерода: $R_1R_2P(O)(CR_3R_4)_nCHO$, n=0-16. Следует заметить, что авторы этой работы называют их n-формилалкилфосфонатами. Это не совсем корректно. Их нужно именовать n-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: $R_1R_2P(O)XCR_2R_3CHO$, R₂=HO, RO; R₂, R₃= алкил; X=O,S. Фосфорсодержащий альдегид с тиольной серой (9) был синтезирован по схеме [15] $+EtOH$

$(RO)_2P(O)SCl + CH_2=CHOEt \xrightarrow{(RO)_2P(O)SCH_2CH(OEt)Cl -HCl} H_2O/H^+$
 $(RO)_2P(O)SCH_2CH(OEt)_2 \xrightarrow{(RO)_2P(O)SCH_2CHO -2EtOH}$

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 дифинилфосфинилуксусной 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-хлорпропанамин 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 0С. 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 0С, 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-метилпропаналь (5в), т. кип 84-85 0С (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-метилпропаналь (5а), т. кип 88-89 0С (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-метилпропаналь (5б), т. кип 103-105 0С (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 0С 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 0С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.48 д д (12H, Me_2CHO , 3JHH 6.2 Гц), 1.88 с и 1.9 с (6H, CMe_2), 4.99 гептет (2H, Me_2CH , 3JHH 6.2 Гц), 7.92 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8.03 д (1Ha, 3JHaHb 9.5 Гц), 8.47 д д (1Hb, 3JHbHa 9.5 Гц, 4JHcHb 2.5 Гц), 9.24 д (1Hc, 4JHcHb 2.5 Гц), 11.19 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.д.): 85.13. Найдено, %: C 41.50; H 5.29; N 12.20; P 6.88. $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C 41.37; H 5.43; N 12.08; P 6.67. Гидразон гидразида дифенилфосфинилуксусной кислоты и альдегида (5а). К теплотому раствору (50 0С) 0.56 г (2 ммоль) гидразида дифенилфосфинилуксусной кислоты в 10 мл абс. спирта добавляли 0.58 г (2 ммоль) 2-О,О-диизопропилдитиофосфато-2-метил пропаналя. Реакционную массу нагревали 2 ч. при 80 0С 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 , 3JHH 6.1 Гц), 1.68 с и 1.67 с (6H, CMe_2), 4.07 д (2H, CH_2P , 2JPH 16.0 Гц), 4.96 гептет (2H, POCH , 3JHH 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 , 3JHH 6.1 Гц), 1.73 с и 1.74 с (6H, CMe_2), 3.56 д (2H, CH_2P , 2JPH 13.0 Гц), 4.96 гептет (2H, POCH , 3JHH 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 (6а). К смеси 4.1 г (0.014 моль) альдегида (5а) и 4.4 г (0.03 моль) триэтилортоформиата добавляли 2 капли серной кислоты. Наблюдали небольшое разогревание. Смесь оставляли на 2 сут. Отогнали 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 0С (0.07 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.19 т (6H, CH_2Me , 3JHH 7.0 Гц); 1.36 д , 1.37 д (12H, Me_2CHO , 3JHH 6.1 Гц), 3.73 м (4H, OCH_2), 4.76 с (1H, CH); 4.85 гептет (2H, POCH , 3JHH 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. $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}_2$. 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 0С (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. $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{PS}_2$. Вычислено, %: C 49.72; H 9.13; P 8.01. N-трет-бутил-2-О,О-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропанимин (4а). Метод А: К раствору

6.2 г (0.016 моль) хлорида 2-О,О-диизопропилдитиофосфато-2-метилпропаниммония (3а) в 25 мл сухого эфира добавляли по каплям 1.62 г (0.016 моль) триэтиламина, поддерживая температуру реакционной массы -5 – 0 °С. 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-метилпропанимина (4а), т.кип 91-92 °С (0.02 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.31 с (9H, CMe₃), 1.46 д и 1.48 д (12H, Me₂CHO, 3J_{PH} 6.1 Гц), 1.66 с и 1.68 с (6H, CMe₂), 4.96 гептет (2H, ОСНMe₂, 3J_{NH} 6.1 Гц), 7.95 с (1H, CH=N). Спектр ЯМР ³¹P (CCl₄, δ, м.д.): 86.7. Найдено, %: С 49.63; Н 8.99; Р 8.97; S 18.69. C₁₄H₃₀NO₂PS₂. Вычислено, %: С 49.54; Н 8.91; Р 9.12; S 18.87. Метод Б: К 11.3 г (0.07 моль) N-трет-бутил-2-метил-2-хлорпропанимина в 50 мл сухого эфира, при перемешивании добавляли по каплям 15.0 г (0.07 моль) О,О-диизопропилдитиофосфорную кислоту (1а), поддерживая температуру реакционной массы 0-5 °С. 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 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 часов. Выпавший гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали, удаляли растворитель, остаток перегоняли в глубоком вакууме. Получили 16.8 г (71%) продукта (4а), т.кип. 86-87 °С (0.07 мм рт.ст) N-трет-бутил-2-О,О-дибутилдитиофосфато-2-метилпропанимин (4б). Из 5.8 г (0.014 моль) хлорида 2-О,О-дибутилдитиофосфато-2-метилпропаниммония и 1.42 г триэтиламина получали 4.06 г (79%) N-трет-бутил-2-О,О-дибутилдитиофосфато-2-метилпропанимина (4б), т.кип 126-127 °С (0.08 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.08 т (3H, CH₃CH₂, 3J_{NH} 7.0 Гц), 1.28 с (9H, CMe₃), 1.46 с и 1.48 с (6H, CMe₂), 1.35-2.0 м (8H, CH₂CH₂), 4.02-4.43 м (4H, РОСН₂); 7.84 с. (1H, CH=N). Спектр ЯМР ³¹P (CCl₄, δ, м.д.): 90.22. Найдено, %: С 54.40; Н 9.48; Р 8.31; N 3.67. C₁₆H₃₄NO₂PS₂. Вычислено, %: С 52.29; Н 9.33; Р 8.43; N 3.81. Спектры ЯМР ¹H (300 МГц) и ³¹P (121.5 МГц) снимали на спектрометре 7.0 TIBM / BrukerAF 300, ¹H (100 МГц на TESLABS – 567A, ³¹P (162 МГц) – на Bruker MSL-400. Химические сдвиги ядер водорода указаны относительно ТМС, фосфора – относительно 80%-ной H₃PO₄.