

Ранее нами изучались реакции диалкилфосфористых кислот с N-алкил-2-хлорзамещенными альдимидами [1-5]. В первичном продукте присоединения (1) одиночный атом хлора оказался подвижным и при длительном стоянии реакционной массы при комнатной температуре он трансформировался в продукты различного строения. Через интермедиатную соль азиридиния происходила изомеризация 2-хлоралькильного радикала у P(IV) в 1-хлоралькильный. Были выделены соли фосфорсодержащих азиридина и фосфорилированного хлоралкиламмония. Последний с метоксильной группой у P(IV) превращается в соответствующий хлорсодержащий бетаин. Продукты присоединения диалкилфосфористых кислот к N-трет-бутил-2,2-дихлорпропанамину (2) оказались устойчивыми, т.к. атомы хлора в дихлорметиленовой группе по своей подвижности значительно уступают одиночному атому хлора в соединении (1) [6].

$$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CHNHBu-t} + \text{MeCCl}_2\text{CHNHBu-t} \rightarrow \text{O}=\text{P}(\text{OR})_2 \text{O}=\text{P}(\text{OR})_2 \quad 1 \quad 2$$

Недавно нами было показано, что N-алкил-2-метил-2-хлорпропанамин реагирует с O,O-диалкилдитиокислотами в две стадии: на первой происходит протонирование иминного атома азота, а на второй образующая промежуточная дитиофосфатная соль (3) трансформируется в хлоридную соль иммония (4) [7]. Одиночный атом хлора в соли (3) проявляет высокую подвижность и замещается на дитиофосфатную группу.

$$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CH}=\text{N}+\text{HR} \quad (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}- \quad 3 \quad \text{Me}_2\text{C}-\text{CH}+\text{N}+\text{HR} \quad \text{Cl}- \quad \text{SP}(\text{S})(\text{OR})_2 \quad 4$$

Взаимодействие O,O-диалкилдитиофосфорных кислот (5) с N-алкил-2-бром-2-метилпропанаминами (6) ранее не было описано в литературе. Мы впервые установили, что основными продуктами реакции между соединениями (5) и (6) при их соотношениях 1:1 и 2:1 являются дифосфорилдисульфид (7) бромид N-трет-бутил-2-метилпропанаминия (8). При соотношении реагентов 1:1 половина исходного имина (6) остается без изменения, а при соотношении 2:1 он полностью расходуется.

$$2 (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH} + 2 \text{Me}_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}=\text{NBu-t} \rightarrow 5 \quad 6 \rightarrow [(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2 + \text{Me}_2\text{CHCH}=\text{N}+\text{HBu-t} \quad \text{Br}- + 7 \quad 8 + \text{Me}_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}=\text{NBu-t} \quad 6 \quad 2 (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH} + \text{Me}_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}=\text{NBu-t} \rightarrow \rightarrow [(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2\text{O} + \text{Me}_2\text{CHCH}=\text{N}+\text{HBu-t} \quad \text{Br}- \quad 7, \text{R}=\text{i-Pr}$$

Реакция начинается уже при -90°C и по данным ЯМР ³¹P сначала образуется промежуточная соль - O,O-диалкилдитиофосфат N-алкил-2-бром-2-метилпропанаминия (9). При температурах выше -80°C она трансформируется в конечную соль (8) и дисульфид (7). Соединение (8) является солью восстановленного исходного имина. Для доказательства химическим методом реализации стадии взаимодействия кислоты (5) с катионом N-трет-бутил-2-бром-2-метилпропанаминия, входящего в состав промежуточной соли (9), нами специально была синтезирована устойчивая соль с этим катионом - бромид N-трет-бутил-2-бром-2-метилпропанаминия (10). Эксперименты подтвердили, что в этой реакции при соотношении реагентов 1:1 образуется дифосфорилдисульфид (7) и бромид N-трет-бутил-2-метилпропанаминия (8).

$$\text{Me}_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}=\text{NBu-t} \quad \text{Br}- + \text{HBr} \rightarrow \rightarrow \text{Me}_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}=\text{N}+\text{HBu-t} \quad \text{Br}- \quad 10 \quad \text{Me}_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}=\text{N}+\text{HBu-t}$$

$\text{Br}^- + (\text{i-PrO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH} \rightarrow \rightarrow [(\text{i-PrO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2 + \text{Me}_2\text{CHCH}=\text{N} + \text{H}^+\text{Bu-t} \text{Br}^- + 7 \text{ 8} + \text{HBr}$

Таким образом, в реакциях О,О-диалкилдитиофосфорных кислот с N-алкил-галоген-2-метилпропаниминами синтетический результат кардинально зависит от природы галогена. В случае Cl-замещенных иминов конечными продуктами являются хлориды 2-дितिофосфатоиммония (4), когда галогеном является бром, ими являются дитиофосфорилдисульфид (7) и бромид галогеннезамещенного иммония (8). Мы полагаем, что причиной такого различия является проявление солью (9) галофильной реакционной способности. В этой соли связь C-Br поляризована так, что углерод частично заряжен отрицательно, бром - положительно, и она взаимодействует со второй молекулой кислоты (5). Отрицательно заряженный углерод атакует водород связи S-δ - H+δ, а тионная сера - положительный атом брома. В результате синхронного шестичленного переноса электронов образуется фосфорилсульфенилбромид (11) и промежуточная соль Br-незамещенного иммония - О,О-диалкилдитиофосфат N-трет-бутил-2-метил-пропаниммония (12). Дитиофосфатный анион вступает в нуклеофильное замещение с сульфенилбромидом (11), что приводит к образованию дифосфорилдисульфида (7) и высвобождению бромид-аниона. Последний с катионом соли (12) образует конечную соль (8).

$(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH} + \text{Me}_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}=\text{NBu-t} \leftrightarrow 5 \text{ 6} \leftrightarrow [(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}-\text{Me}_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}=\text{N} + \text{H}^+\text{Bu-t}] \rightarrow 9 \text{ Me}_2\text{C}-\delta \text{ CH}=\text{N} + \text{H}^+\text{Bu-t} (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}- (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH} \text{ H}^+ \text{Br} + \delta \text{ S S P (OR)}_2 (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SBr} + 11 + (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}- \text{Me}_2\text{CHCH}=\text{N} + \text{H}^+\text{Bu-t} 12 \rightarrow [(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2 + \text{Me}_2\text{CHCH}=\text{N} + \text{H}^+\text{Bu-t} \text{Br}^- 7 \text{ 8}$

Таким образом, нами обнаружена новая реакция, аналогов которой нет в мировой химической литературе: О,О-диалкилдитиофосфорные кислоты (1) взаимодействуют с N-алкил-2-бром-2-метилпропанимином (6) в соотношении 2:1 или его иммониевыми солями (9) и (10) в соотношении 1:1 с образованием дитиофосфорилдисульфида (7) и бромида N-трет-бутил-2-метилпропаниммония (8) - продукта восстановления этих солей по связи углерод-бром (C-Br→C-H).

Экспериментальная часть 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 BrukerMSL-400. Химические сдвиги ядер водорода указаны относительно ТМС, фосфора - относительно 80%-ной H_3PO_4 . Все реакции проводили в токе сухого аргона. Взаимодействие N-трет-бутил-2-метил-2-бромпропанимина с О,О-диизопропилдитиофосфорной кислотой (соотношение 1:1) К раствору 1.1 г (5.13 ммоль) кислоты в 5 мл CCl_4 добавляли по каплям раствор 1.06 г (5.13 ммоль) имиона в 5 мл CCl_4 , поддерживая 0-5°C. Температуру реакционной смеси довели до 20°C, перемешивали в течение 2-3 ч и смесь оставляли при комнатной температуре на 24 часа. Выпавшие кристаллы отфильтровывали. Получали 0.42 г (80%) бромида N-трет-бутил-2-метилпропаниммония, т. пл. 103-104°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ, м.д.): 1.29 д (6H, Me_2CH , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.0), 1.57 с (9H, CMe_3), 3.75 д.гептет (1H, CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.0 Гц, $^3\text{J}_{\text{HN}}$ 8.6 Гц), 8.27 д (1H, $\text{CH}=\text{N}$, $^3\text{J}_{\text{HN}}$ 8.6 Гц), 14.34 уш.с (1H, N+H). Спектр ЯМР ^{13}C

(CDCl₃, δ, м.д.): 19.24 с (Me₂CH), 27.77 с (CMe₃), 32.08 с (Me₂CH), 61.86 с (CMe₃), 180.18 с (HC=N). Найдено: С 51.71, Н 8.63, N 6.85, C₈H₁₈BrN. Вычислено: С 51.94, Н 8.72, N 6.73. Из маточного раствора сначала удаляли CCl₄, а затем в вакууме (0.08 мм рт. ст.), легколетучие продукты собирали в ловушку с жидким азотом. В спектре ЯМР ¹H конденсата из ловушки были обнаружены сигналы протонов лишь исходного бромимина (CDCl₃, δ, м.д.): 1.03 с (9H, CMe₃); 1.73 с (6H, CMe₂), 7.51 с (1H, CH=N). Из остатка после удаления всех легколетучих продуктов был выделен 0.8 г (73%) дисульфида, т. пл 91 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.41 д и 1.43 д (24H, Me₂CH, 3JHH 6.4 Гц), 4.90 д, гептет (4H, CHOP, 3JHH 6.4 Гц, 3JPH 12.0 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ, м.д.): 81.7. Взаимодействие N-трет-бутил-2-бром-2-метилпропанимина с O,O-диизопропилдитиофосфорной кислоты (соотношение 1:2) К раствору 2.14 г (10 ммоль) кислоты в 15 мл CCl₄ добавляли по каплям раствор 1.03 г (5 ммоль) имина в 5 мл CCl₄, поддерживая 0-5°C. Температуру доводили до комнатной температуры, перемешивали в течении 3 часов. На следующий день выпавшие кристаллы отфильтровывали. Получали 0.4 г (78%) бромида N-трет-бутил-2-метилпропаниммония, т. пл. 103-104°C. Из маточного раствора выделяли 1.8 г (85%) дисульфида, т. пл. 91 °С (из гексана). Взаимодействие бромида N-трет-бутил-2-метил-2-бромпропаниммония с O,O-диизопропилдитиофосфорной кислотой К суспензии 3.1 г (10.8 ммоль) бромида (10) в 25 мл CH₂Cl₂ при температуре 0-2°C добавляли по каплям 2.3 г (10.7 ммоль) кислоты (5). Через 10 часов реакционная масса оранжевого цвета стала гомогенной. После стояния в течение 48 часов при комнатной температуре и удаления растворителя в вакууме твердый остаток обрабатывали гексаном. Его нерастворившуюся часть отфильтровывали, дважды промывали гексаном и сушили в вакууме. Получали 2.9 г твердого продукта, представляющего собой равную смесь солей иммония и по данным спектров ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м. д.): 1.73 с (9H, CMe₃), 2.33 с (6H, CMe₂), 8.48 д (1H, CH=N+H, 3JHH 16.4 Гц), 14.39 уш.с (1H, N+H) (бромид N-трет-бутил-2-бром-2-метилпропаниммония) и 1.31 д (6H, CMe₂, 3JHH 6.8 Гц), 1.59 с (9H, CMe₃), 3.75 м (1H, Me₂CH), 8.22 д д (1H, CH=N+H, 3JHH 8.4 Гц, 3JHH 16.4 Гц), 13.59 уш. с (1H, N+H) (бромид N-трет-бутил-2-метилпропаниммония). Охлаждением объединенных гексановых растворов получали 1.7 г (75 %) дисульфида, т. пл. 91°C (из гексана). Взаимодействие N-трет-бутил-2-метил-2-бромпропанимина с O,O-диэтилдитиофосфорной кислотой (соотношение 1:2) К раствору 1.8 г (9.6 ммоль) кислоты в 15 мл CCl₄ добавляли по каплям раствор 0.99 г (5.3 ммоль) имина в 5 мл CCl₄, поддерживая температуру 0-5°C. После стояния при комнатной температуре в течении 24 часов, выпавшие кристаллы отфильтровывали и получали 0.81 г (80.1%) бромида N-трет-бутил-2-метилпропаниммония, т. пл. 103-104°C.