

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3а,6а-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНА С ЗАМЕЩЕННЫМИ АЦЕТИЛЕНАМИ

© 2019 г. А. Н. Корнев*, В. Е. Гальперин, Ю. С. Панова, В. В. Сущев,
Г. К. Фукин, Е. В. Баранов, Г. А. Абакумов

Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева Российской академии наук,
ул. Троицкая 49, Нижний Новгород, 603137 Россия

*e-mail: akornev@iomc.ras.ru

Поступило в Редакцию 21 июня 2018 г.

После доработки 21 июня 2018 г.

Принято к печати 28 июня 2018 г.

Взаимодействие 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена с 1-бром-2-фенилэтиленом приводит к образованию 1,1-бис(фенилэтинил)- и 1,4-дибром-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена. Последний получен также альтернативным путем по реакции 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена с фенилэтиленом лития с выходом 96%. Изомерный 1,4-бис(фенилэтинил)-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален в данной реакции не образуется. Реакция в трехкомпонентной системе 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален– $[\text{Ph}_3\text{PC}\equiv\text{CPh}]\text{Br}$ –карбазол идет как присоединение карбазола к первоначально образующемуся комплексу 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена с $[\text{Ph}_3\text{PC}\equiv\text{CPh}]\text{Br}$ с разрывом связи P–N. Методом B3LYP/6-31+G(d) выполнен расчет продуктов и интермедиатов реакции.

Ключевые слова: гетерофосфолы, гетеропенталены, илиды фосфора, карбеноиды

DOI: 10.1134/S0044460X19010098

Азафосфолы и диазафосфолы [1–3] принадлежат к классу ароматических гетероциклов, содержащих двухкоординированный атом фосфора, инертный к действию электрофильных реагентов [4]. Полученный нами 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален **1** (DDP) [5], принадлежащий к классу аннелированных азафосфолов, демонстрирует, однако,

совершенно иные химические свойства, принципиально отличные от обычных азафосфолов. В частности, было показано, что DDP реагирует с серой, селеном, сероуглеродом, образуя продукты присоединения по атому фосфора цвиттер-ионного характера [6]. Атом фосфора 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена способен образовывать аддукты

Схема 1.

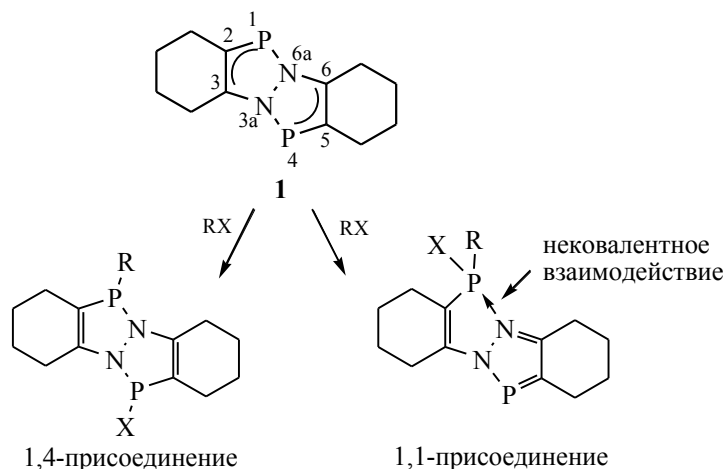
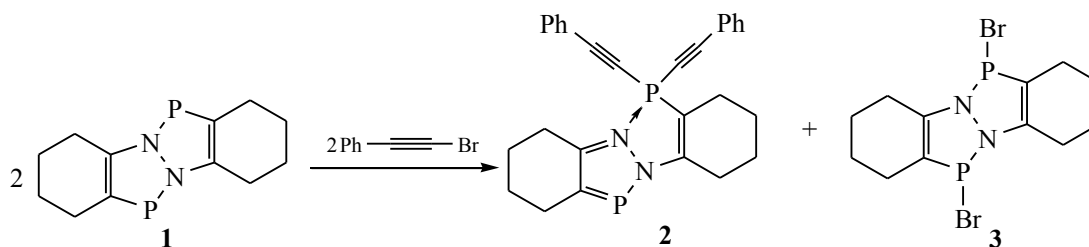


Схема 2.



с карбенами, строение и свойства которых может сильно варьироваться в зависимости от способности R_2C -фрагментов к делокализации заряда [6–8]. С алкилгалогенидами 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален **1** реагирует с образованием продуктов 1,1- или 1,4-присоединения. Фосфор при этом остается трехвалентным [9, 10] (схема 1). В то же время подобные реакции присоединения к атому фосфора в ароматических азафосфолах неизвестны.

В настоящей работе изучены реакции 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена с 1-бром-2-фенил-ацетиленом и трифенил(фенилэтинил)фосфоний-бромидом, приводящие к продуктам их присоединения к атому фосфора DDP. Взаимодействие 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена **1** с 1-бром-2-фенил-ацетиленом при комнатной температуре идет с образованием двух продуктов реакции согласно схеме 2.

Один из продуктов – 1,4-дибром-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален **3** – был охарактеризован нами ранее [10]. Он количественно выделяется из реакционной смеси в виде темно-желтых кристаллов. Вторым продуктом реакции является производное 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена **2**, в котором к одному атому фосфора присоединены две фенилэтильные группировки. Спектр ЯМР ^{31}P этого продукта содержит два дублета при 222.4 и –70.1 м. д., отнесенных к двух- и трехкоординированному атому фосфора соответственно. Их химические сдвиги находятся в областях, типичных для азафосфолов (190–240 м. д.) [1] и бисэтинилфосфинов [11]. Константа спин-спинового взаимодействия J_{PP} , несмотря на значительное расстояние между атомами фосфора, составляет 56.0 Гц, и лежит в диапазоне, характерном для 1,1-дизамещенных производных 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена [9, 10]. В ИК спектре соединения **2** наблюдается полоса средней интенсивности при 2161 см^{-1} , отнесенная к колебаниям тройной $C\equiv C$ связи, сдвинутая на 50 см^{-1} относительно исходного фенилацетилена (2111 см^{-1}).

Геометрия молекулы соединения **2**, оптимизированная методом B3LYP в базисе 6-31+G(d), изображена на рис. 1. Согласно расчету, расстояние между атомом азота диазафосфольного цикла и атомом фосфора, несущим этильные заместители, составляет 2.727 Å , что больше, чем сумма ковалентных радиусов (1.73 Å) [12], но заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов элементов (3.35 Å). Мы провели также расчет изомерного продукта присоединения, 1,4-бис(фенилэтинил)-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена, который на 13.9 ккал/моль энергетически менее выгоден, чем 1,1-изомер.

1,1-Бис(фенилэтинил)-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален **2**, как было установлено, можно получить и другим путем – замещением атомов хлора в 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталене на фенилэтильные группы при действии фенилэтилития (схема 3).

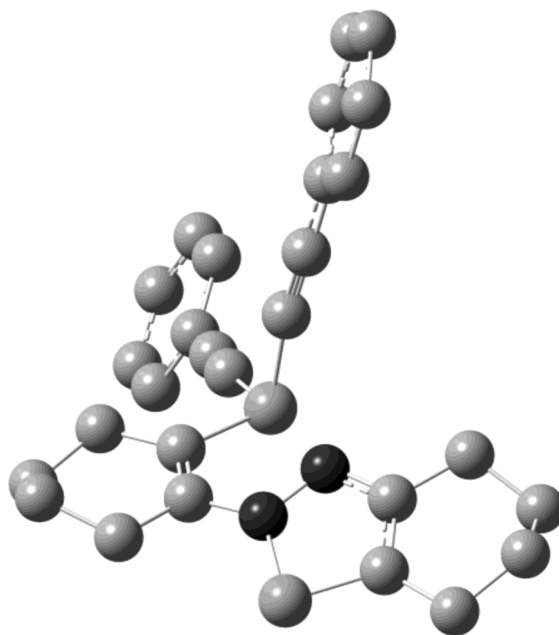


Рис. 1. Геометрия молекулы соединения **2**, оптимизированная методом B3LYP/6-31+G(d).

Схема 3.

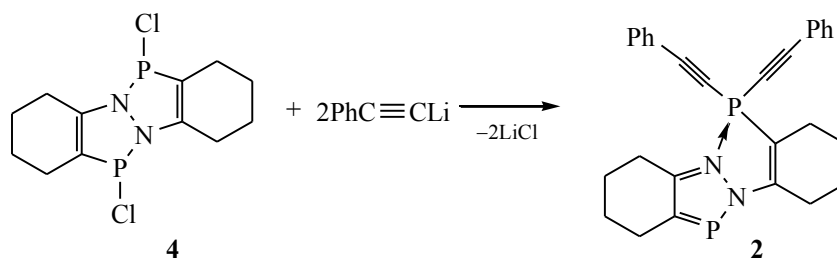
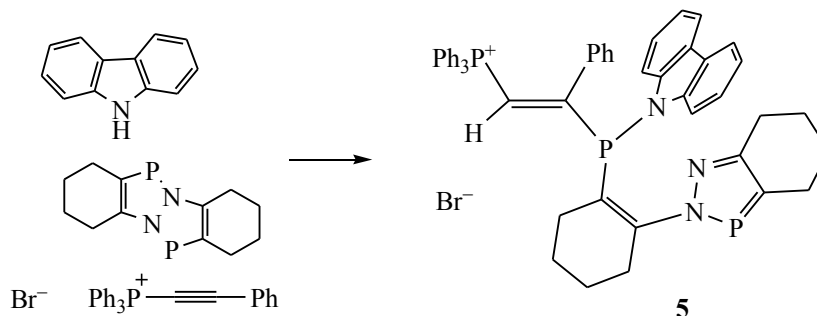


Схема 4.



Ни в одной из этих реакций нам не удалось зафиксировать интермедиаты – производные 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена, содержащие одну фенилэтильную группу. В контрольном опыте при нагревании раствора эквимольной смеси соединений **4** и **2** обмен между атомами хлора и фенилэтильными фрагментами не наблюдается. Отметим, что 1,1-бис(фенилэтинил)-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален оказался термически весьма устойчив и перегоняется без разложения при 250°C.

3а,6а-Диаза-1,4-дифосфапентален **1** потенциально способен присоединяться по кратным связям, но мы не наблюдали таких продуктов в реакциях DDP с 1-бром-2-фенилацетиленом и другими ацетиленами [толаном, фенилацетиленом, бис(дифенилфосфино)ацетиленом]. Тем не менее, при использовании трифенил(фенилэтинил)фосфонийбромид, содержащего активированную тройную связь, наблюдались признаки медленной реакции (в течение нескольких дней), судя по меняющемуся спектру ЯМР ^{31}P реакционной смеси. Однако индивидуальных продуктов в системе DDP– $[\text{Ph}_3\text{PC}\equiv\text{CPh}]\text{Br}$ выделить не удалось. По аналогии с трехкомпонентными системами на основе ацетилендикарбоксилатов, в которых образуются продукты двойного присоединения по тройной связи [13, 14], в качестве третьего компонента мы использовали карбазол. Результат оказался неожиданным: при перемешивании эквимольной смеси DDP, $[\text{Ph}_3\text{PC}\equiv\text{CPh}]\text{Br}$ и карбазола при комнатной температуре в течение 6 ч количественно образуется продукт двойного присоединения **5** (схема 4).

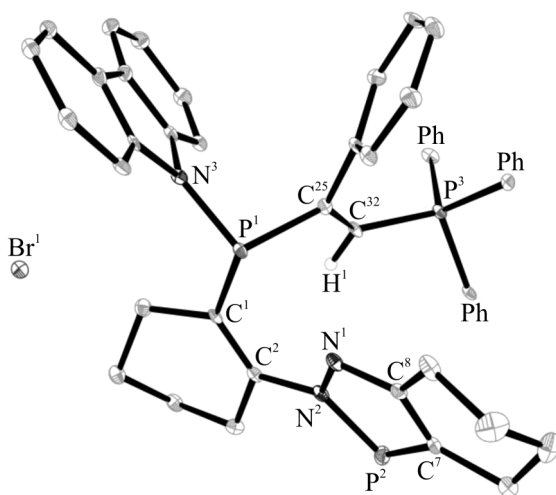
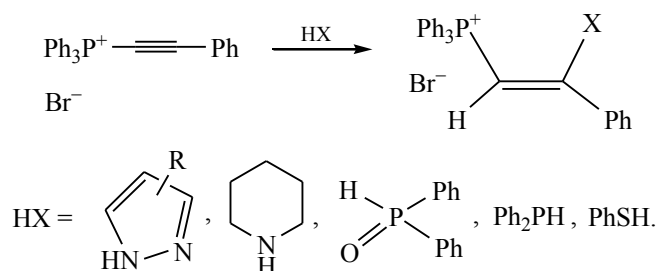


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения **5** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%. Атомы водорода и сольватные молекулы ТГФ не показаны.

Спектр ЯМР ^{31}P соединения **5** содержит сигналы трех неэквивалентных атомов фосфора. Дублет при 218.0 м. д. ($J_{\text{PP}} = 5.0$ Гц) находится в области, типичной для азафосфолов [1]; дублет при 12.3 м. д. ($J_{\text{PP}} = 5.5$ Гц) соответствует иону фосфония. Трехкоординированный атом фосфора

Схема 5.



проявляется триплетом при 27.5 м. д. ввиду близких значений КССВ.

Структура соединения **5** была изучена методом РСА. Основные длины связей и валентные углы даны в таблице. Общий вид молекулы производного **5** изображен на рис. 2. Соединение **5** кристаллизуется с сольватной молекулой ТГФ и содержит в кристаллической ячейке два энантиомера. Из рис. 2 видно, что в молекуле соединения **5** присутствуют все три компонента, участвующие в реакции. 3а,6а-Диаза-1,4-дифосфапентален присоединяется атомом фосфора P^1 к ацетиленовому атому углерода C^{25} трифенил-(фенилэтинил)фосфонийбромид со стороны фенильной группы. Связь $\text{P}-\text{N}$ в 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталеновом фрагменте при этом разрывается. Расстояние P^1-N^1 2.601 Å значительно больше суммы ковалентных радиусов элементов (1.73 Å), но меньше суммы ванн-дер-ваальсовых радиусов (3.35 Å). Во фрагменте DDP происходит перераспределение двойных и одинарных связей с образованием пятичленного *бле*-ароматического диазафосфольного цикла. Длина связи C^7-C^8 1.411(6) Å в таком цикле типична для ароматических соединений, длина связи C^1-C^2 типична для алкенов [1.344(5) Å]. Длина связи $\text{C}^{25}-\text{C}^{32}$ 1.335(6) Å также соответствует двойной с геометрическим окружением близким к планарному.

Отметим, что молекула карбазола присоединяется атомом азота не к ацетиленовому фрагменту трифенил(фенилэтинил)фосфонийбромид, а к атому фосфора DDP, уже присоединенного к нему. Известно, что трифенил(фенилэтинил)фосфонийбромид вступает в реакции присоединения по тройной связи с соединениями, содержащими NH -, PH - или SH -функции (схема 5) [15–18].

Такие реакции протекают обычно при длительном нагревании растворов реагентов. При комнатной температуре карбазол не реагирует с

трифенил(фенилэтинил)фосфонийбромидом даже при длительном выдерживании реакционной смеси. Карбазол не реагирует также с 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталеном. Известно, что азафосфолы (к которым принадлежит DDP) не склонны к реакциям присоединения, однако ситуация меняется существенным образом в присутствии окислителей (схема 6) [4].

В случае реакции в трехкомпонентной системе DDP-[$\text{Ph}_3\text{PC}\equiv\text{CPh}$]Br-карбазол можно предположить, что первой стадией реакции является образование комплекса 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена с

Основные длины связей и углы в молекуле соединения **5**

Связь	d , Å	Угол	ω , град
P^1-N^3	1.745(4)	$\text{N}^3\text{P}^1\text{C}^1$	103.1(2)
P^1-C^1	1.837(4)	$\text{N}^3\text{P}^1\text{C}^{25}$	97.8(2)
P^1-C^{25}	1.856(4)	$\text{C}^1\text{P}^1\text{C}^{25}$	104.7(2)
P^2-N^2	1.706(3)	$\text{N}^2\text{P}^2\text{C}^7$	88.7(2)
P^2-C^7	1.715(5)	$\text{C}^{39}\text{P}^3\text{C}^{45}$	107.4(2)
P^3-C^{39}	1.793(4)	$\text{C}^{39}\text{P}^3\text{C}^{32}$	111.0(2)
P^3-C^{45}	1.815(4)	$\text{C}^{45}\text{P}^3\text{C}^{32}$	106.0(2)
P^3-C^{32}	1.794(4)	$\text{C}^{39}\text{P}^3\text{C}^{33}$	112.5(2)
P^3-C^{33}	1.790(4)	$\text{C}^{45}\text{P}^3\text{C}^{33}$	105.8(2)
N^1-C^8	1.314(5)	$\text{C}^{32}\text{P}^3\text{C}^{33}$	113.6(2)
N^1-N^2	1.364(4)	$\text{C}^8\text{N}^1\text{N}^2$	109.4(3)
N^2-C^2	1.417(5)	$\text{N}^1\text{N}^2\text{C}^2$	116.0(3)
N^3-C^{13}	1.413(5)	$\text{N}^1\text{N}^2\text{P}^2$	115.9(3)
N^3-C^{24}	1.401(5)	$\text{C}^2\text{N}^2\text{P}^2$	127.8(3)
C^1-C^2	1.344(5)	$\text{C}^{13}\text{N}^3\text{C}^{24}$	106.9(3)
C^7-C^8	1.411(6)	$\text{C}^{13}\text{N}^3\text{P}^1$	119.1(3)
C^1-C^6	1.514(5)	$\text{C}^{24}\text{N}^3\text{P}^1$	133.2(3)
C^2-C^3	1.512(5)	$\text{C}^1\text{C}^2\text{N}^2$	123.0(3)

Схема 6.

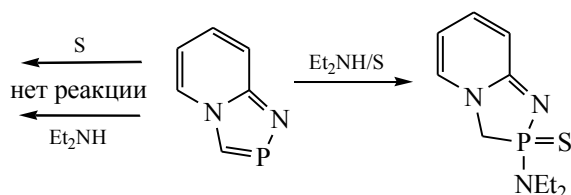
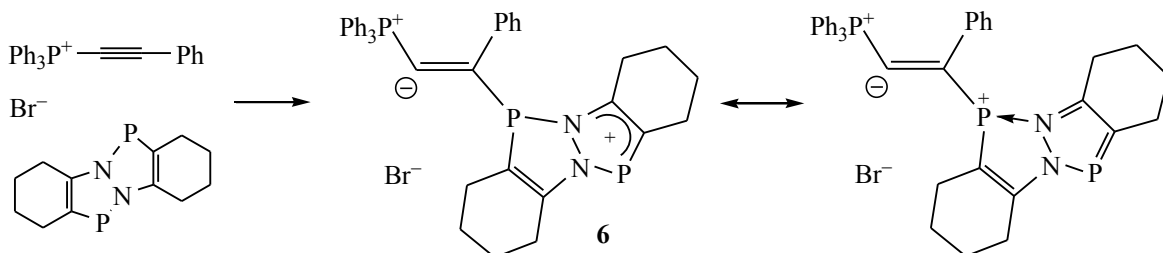


Схема 7.



трифенил(фенилэтинил)фосфонийбромидом цвиттер-ионного типа **6** (схема 7). Интермедиат **6** является, по существу, илдом фосфония. Илдный атом углерода, обладая высокой основностью, вполне способен депротонировать ароматические амины (схема 8) [19]. Оптимизация геометрии цвиттериона **6** показала, что дополнительным способом его стабилизации является образование фосфирена **7** (схема 9, рис. 3). Известно, что большинство

реакций фосфиренов происходит с раскрытием напряженного цикла по связи P–C [20].

Таким образом, показано, что в реакции 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена с 1-бром-2-фенил-ацетиленом фенилэтинильная группа дважды присоединяется к одному атому фосфора, образуя 1,1-бис(фенилэтинил)-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален, в то время как образование 1,4-изомера

Схема 8.

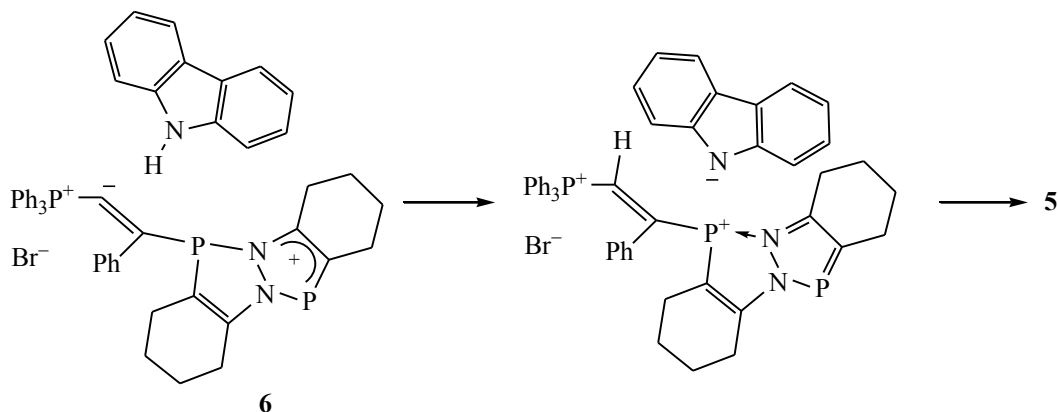
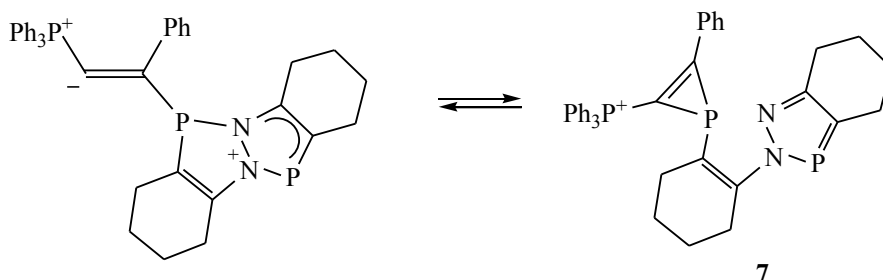


Схема 9.



на 13.9 ккал/моль менее выгодно. Исследована также трехкомпонентная система DDP–[Ph₃PC≡CPh]Br–карбазол, в которой происходит первоначальное образование комплекса DDP–[Ph₃PC≡CPh]Br и последующее присоединение к нему карбазола с выходом продукта присоединения, близким к количественному.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **2** и **5** проводили в вакууме и атмосфере высокочистого аргона. Растворители (толуол, ТГФ, диэтиловый эфир, бензол) очищали перегонкой над натрием. 3а,6а-Диаза-1,4-дифосфепентален (DDP) [5], трифенил(фенилэтинил) фосфонийбромид [21] были получены по известным методикам. Использовали 1-бром-2-фенилацетилен фирмы «Sigma Aldrich».

Спектры ЯМР регистрировали в растворах CD₂Cl₂ на спектрометрах Bruker DPX-200 и AV-400. ИК спектры записывали на приборе PerkinElmer 577 в диапазоне от 4000 до 400 см^{–1} в вазелиновом масле или на приборе PerkinElmer FT-IR 2000.

Рентгеноструктурное исследование соединения 5 выполнено на дифрактометре Bruker D8 Quest (φ-и ω-сканирование, MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, 100 K). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрировали с помощью программы SAINT [22]. Структура расшифрована прямым методом с помощью пакета программ SHELXTL [23–25] и уточнена полноматричным МНК по F²_{hkl} в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели наездника. Программу SADABS [26] использовали для введения поправок на поглощение. Кристаллы соединения **5** светло-желтые, триклинные, C₅₀H₄₅BrN₃P₃·C₄H₈O, M = 932.81 г/моль, пространственная группа P-1, размер кристалла 0.12×0.10×0.05, a = 11.5481(14) Å, b = 12.1634(14) Å, c = 17.017(2) Å, α = 86.996(2)°, β = 85.806(2)°, γ = 74.186(2)°, V = 2292.3(5) Å³, Z = 2, d_{выч} = 1.351 г/см³, m = 1.045 мм^{–1}, собрано 19354 отражения в пределах θ от 2.255° до 25.027°, из них 8024 независимых (R_{int} = 0.0857) и 7944 наблюдаемых отражений [I ≥ 2σ(I)], 569 параметров уточнения; R₁ = 0.0584 [I > 2σ(I)], wR₂ = 0.1435 (по всем данным), максимальная остаточная электронная плотность 1.406 и –0.912 e/Å³. В кристалле присутствует сольватная молекула ТГФ в общем положении. Один из циклогексеновых

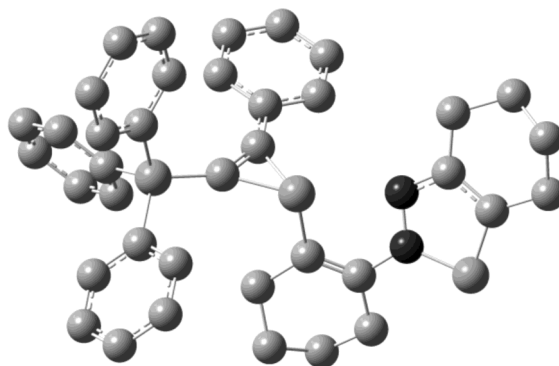


Рис. 3. Геометрия молекулярного иона **7**, оптимизированная методом B3LYP в базисе 6-31+G(d). Атомы водорода не показаны.

фрагментов разупорядочен по двум положениям. Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1843848).

Квантово-химические расчеты выполнены методом DFT/B3LYP/6-31+G(d) с использованием программы GAUSSIAN-03 [27]. Соответствие оптимизированной геометрии соединений **2** и **7** минимумам энергии подтверждается действительными значениями всех вычисленных колебательных частот.

2-{2-[Бис(фенилэтинил)фосфино]циклогекс-1-енил}-4,5,6,7-тетрагидро-2H-бензо[d][1,2,3]диаза-фосфол (2). а. Взаимодействие 3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталена с бромфенилацетиленом. К раствору 3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталена **1** (0.10 г, 0.4 ммоль) в толуоле (10 мл) добавляли раствор 1-бром-2-фенилацетилена (0.07 г, 0.4 ммоль) в том же растворителе (10 мл). При сливании растворов реакционная смесь приобретала красную окраску. Растворитель заменяли на ТГФ, раствор концентрировали и оставляли при 0°C. Выпавший через 12 ч темно-оранжевый осадок 1,4-дибром-3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталена **3** отфильтровывали. Остаток обрабатывали гексаном для осаждения остаточного количества 1,4-дибром-3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталена. Раствор отфильтровывали, маслообразный остаток анализировали. Выход 0.04 г (90%). ИК спектр, ν, см^{–1}: 2161 (C≡C), 1589, 1344, 1287, 1247, 1181, 1160, 1070, 1024, 961, 918, 852, 837, 806, 755, 690, 590, 542, 480, 466. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.10–7.60 м (10H, Ph), 0.8–3.2 м (16H, c-C₆H₈). Спектр ЯМР ¹³C, δ_c, м. д.: 155.9 д (=CP, J = 9.0 Гц), 151.3 д. д (NP=C, J = 39.0, 4.0 Гц), 155.9 д (=CP, J = 9.0 Гц), 149.2 д. д (NN=C, J = 25.0, 9.0 Гц), 122.7 д (C-*unco*, Ph, J = 1.3 Гц), 121.6 т (=C–N, J = 4.0 Гц), 103.3 д (PhC, J = 5.0 Гц),

84.2 д. д ($\text{PC}\equiv\text{C}$, $J = 8.0, 3.0$ Гц), 131.8 д ($m\text{-Ph}$, $J = 2.0$ Гц), 128.9 ($n\text{-Ph}$), 128.3 ($o\text{-Ph}$), 22.0–32.0 м (CH_2). Спектр ЯМР ^{31}P , δ_{P} , м. д.: 222.4 д ($=\text{P}-\text{N}$), –70.1 д ($=\text{N}-\text{P}$, $J_{\text{PP}} = 56.0$ Гц). Найдено, %: С 74.28; Н 5.83; Р 13.72. $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: С 74.33; Н 5.79; Р 13.69.

б. Взаимодействие 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена с фенилацетиленом лития. К раствору 0.32 г (1.0 ммоль) 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена в ТГФ добавляли 0.22 г (2.0 ммоль) фенилацетиленида лития, приготовленного из 0.10 г фенилацетилена и 2.0 ммоль *n*-бутиллития. ТГФ удаляли при пониженном давлении и заменяли гексаном. Хлорид лития отфильтровывали, гексан удаляли в вакууме. Получили 0.43 г (96%) соединения **2** с характеристиками, описанными выше.

(Е)-{2-[(9Н-карбазол-9-ил){2-(4,5,6,7-тетрагидро-2Н-бензо[d][1,2,3]диазафосфол-2-ил)циклогекс-1-ен-1-ил}фосфанил]-2-фенилвинил}трифенилфосфонийбромид (**5**). Раствор 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (0.16 г, 0.64 ммоль) в ТГФ (15 мл) и раствор карбазола (0.107 г, 0.64 ммоль) в ТГФ (10 мл) приливали к мелкодисперсной взвеси трифенил(фенилэтинил)фосфонийбромида (0.283 г, 0.64 ммоль) в том же растворителе (5 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч до полного растворения фосфониевой соли. Цвет раствора становился желто-коричневым. Раствор концентрировали. Желтые кристаллы перекристаллизовывали из ТГФ. Выход 0.53 г (97%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1622, 1586, 1338, 1328, 1251, 1216, 1169, 1145, 1107, 1165, 1022, 997, 974, 960, 921, 887, 859, 847, 814, 791, 749, 689, 632, 611, 590, 558, 516, 496, 470, 454. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.8–3.2 м (16Н, $c\text{-C}_6\text{H}_8$), 6.4–8.1 м (24Н, СН). Спектр ЯМР ^{31}P , δ_{P} , м. д.: 218.0 д ($^3J_{\text{PP}} = 5.0$ Гц), 27.5 м, 12.3 д ($^3J_{\text{PP}} = 5.5$ Гц). Найдено, %: С 69.47; Н 5.78; Br 8.63; Р 9.90. $\text{C}_{54}\text{H}_{53}\text{BrN}_3\text{OP}_3$. Вычислено, %: С 69.53; Н 5.73; Br 8.57; Р 9.96.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-01015-П) с использованием оборудования Аналитического центра Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН. Рентгенодифракционные исследования выполнены в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ (№ АААА-А16-116122110053-1, тема № 44.2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bansal R.K. // Top Heterocycl. Chem. 2009. Vol. 20. P. 21. doi 10.1007/7081_2008_10
2. Schmidpeter A., Bansal R.K., Karaghiosoff K., Steinmüller F., Spindler C. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1990. Vol. 49–50. P. 349. doi 10.1080/10426509008038977
3. Nyulászi L. // Chem. Rev. 2001. Vol. 101. P. 1229. doi 10.1021/cr990321x
4. Karaghiosoff K., Cleve C., Schmidpeter A. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1986. Vol. 28. P. 289. doi 10.1080/03086648608072819
5. Kornev A.N., Sushev V.V., Panova Y.S., Lukoyanova O.V., Ketkov S.Y., Baranov E.V., Fukin G.K., Lopatin M.A., Budnikova Y.G., Abakumov G.A. // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53. P. 3243. doi 10.1021/ic500274h
6. Корнев А.Н., Дорадо Даса Д.Ф., Суцев В.В., Панова Ю.С., Гальперин В.Е., Фукин Г.К., Баранов Е.В., Абакумов Г.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 1. С. 114; Kornev A.N., Dorado Daza D.F., Sushev V.V., Panova Y.S., Galperin V.E., Fukin G.K., Baranov E.V., Abakumov G.A. // Russ. Chem. Bull. 2018. Vol. 67. P. 114. doi 10.1007/s11172-018-2045-3
7. Корнев А.Н., Гальперин В.Е., Суцев В.В., Золотарева Н.В., Фукин Г.К., Черкасов А.В., Абакумов Г.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 10. С. 2425; Kornev A.N., Galperin V.E., Sushev V.V., Zolotareva N.V., Fukin G.K., Cherkasov A.V., Abakumov G.A. // Russ. Chem. Bull. 2017. Vol. 65. P. 2425. doi 10.1007/s11172-016-1632-4
8. Kornev A.N., Galperin V.E., Panova Y.S., Arapova A.V., Baranov E.V., Fukin G.K., Abakumov G.A. // Z. anorg. allg. Chem. 2017. Vol. 643. P. 1208. doi 10.1002/zaac.201700223
9. Kornev A.N., Galperin V.E., Sushev V.V., Zolotareva N.V., Baranov E.V., Fukin G.K., Abakumov G.A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 22. P. 3629. doi 10.1002/ejic.201600348
10. Корнев А.Н., Гальперин В.Е., Суцев В.В., Панова Ю.С., Фукин Г.К., Черкасов А.В., Абакумов Г.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 11. С. 2658; Kornev A.N., Galperin V.E., Sushev V.V., Panova Y.S., Fukin G.K., Cherkasov A.V., Abakumov G.A. // Russ. Chem. Bull. 2017. Vol. 65. P. 2658. doi 10.1007/s11172-016-1601-y
11. Bushuk S.B., Carré F.H., Guy D.M.H., Douglas W.E., Kalvinkovskaya Y.A., Klapshina L.G., Rubinov A.N., Stupak A.P., Bushuk B.A. // Polyhedron. 2004. Vol. 23. P. 2615. doi 10.1016/j.poly.2004.06.026
12. Бацанов С.С. // Изв. АН. Сер. хим. 1991. № 7. С. 1548; Batsanov S.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. Vol. 36. P. 1694. doi 10.1007/BF00696950

13. Yavari I., Adib M., Hojabri L. // *Tetrahedron*. 2002. Vol. 58. P. 7213. doi 10.1016/S0040-4020(02)00788-3
14. Maghsoodlou M.T., Hazeri N., Khorasani S.M.H., Moghaddam H.M., Nassiri M., Salehzadeh J. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2009. Vol. 184. P. 1713. doi 10.1080/10426500802275093
15. Багдасарян Г.В., Погосян П.С., Паносян Г.А., Инджикян М.Г. // *ЖОХ*. 2007. Т. 77. С. 769; *Bagdasaryan G.B., Panosyan P.S., Indzhikyan M.G.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. Vol. 77. P. 866. doi 10.1134/S1070363207050088
16. Багдасарян Г.В., Погосян П.С., Паносян Г.А., Асратян Г.В., Инджикян М.Г. // *ЖОХ*. 2006. Т. 76. С. 1380; *Bagdasaryan G.B., Pogosyan P.S., Panosyan G.A., Asratyan G.V., Indzhikyan M.G.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2006. Vol. 76. P. 1324. doi 10.1134/S1070363206080299
17. *Bagdasaryan G.B., Pogosyan P.S., Indzhikyan M.G.* // *Hayastani Kimiakan Handes*. 2008. Vol. 61. P. 397.
18. Hoffmann H.F.H. // *Tetrahedron Lett.* 1964. Vol. 5. P. 983. doi 10.1016/S0040-4039(00)90417-9
19. Kolodiaznyi O.I. *Phosphorus Ylides. Chemistry and Application in Organic Synthesis*. New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley VCH, 1999.
20. Mathey F. // *Chem. Rev.* 1990. Vol. 90. P. 997. doi 10.1021/cr00104a004
21. Dickstein J.I., Miller S.I. // *J. Org. Chem.* 1972. Vol. 37. P. 2168. doi 10.1021/jo00978a025
22. BrukerAXS. SAINT Data Reduction and Correction Program 8.37A. Madison, Wisconsin, USA, 2016.
23. Sheldrick G.M. *SHELXTL, Structure Determination Software Suite*. Bruker AXS, Madison, WI, 2003.
24. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
25. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
26. Sheldrick G.M. *SADABS Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program*. Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2016.
27. Frisch G.W.T.M.J., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda K., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli R., Ochterski R., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas M.C., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. *Gaussian-03*. Gaussian, Inc., Pittsburgh (PA), 2004.

Reactions of 3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalene with Substituted Acetylenes

A. N. Kornev*, V. E. Galperin, Yu. S. Panova, V. V. Sushev,
G. K. Fukin, E. V. Baranov, and G. A. Abakumov

*Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 49, Nizhny Novgorod, 603137 Russia*

*e-mail: akornev@iomc.ras.ru

Received June 21, 2018

Revised June 21, 2018

Accepted June 28, 2018

The reaction of 3a, 6a-diaza-1,4-diphosphapentalene with 1-bromo-2-phenylacetylene led to the formation of 1,1-bis(phenylethynyl)- and 1,4-dibromo-3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene. The latter was also obtained in an alternative way by reacting 1,4-dichloro-3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene with lithium phenylacetylide in 96% yield; no isomeric 1,4-bis(phenylethynyl)-3a, 6a-diaza-1,4-diphosphapentalene was formed. The reaction in the three-component system 3a, 6a-diaza-1,4-diphosphapentalene–[Ph₃PC≡CPh]Br–carbazole proceeded through the addition of carbazole to the initially formed complex of 3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene with [Ph₃PC≡CPh]Br with a P–N bond rupture. B3LYP/6-31+G(d) method was used to calculate the reaction products and intermediates.

Keywords: heterophosphols, heteropentalenes, phosphorus ylides, carbenoids