

РЕАКЦИИ БЕНЗИЛИДЕНХЛОРИДОВ С S-МЕТИЛДИЭТИЛТИОФОСФИНАТОМ

© 2019 г. М. Б. Газизов*, Г. Д. Валиева, С. Ю. Иванова,
Р. Ф. Каримова, Р. А. Хайруллин, К. С. Газизова

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса 68, Казань, 420015 Россия
*e-mail: mukattisg@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 мая 2019 г.
После доработки 15 мая 2019 г.
Принято к печати 20 мая 2019 г.

S-Метилдиэтилтиофосфинат реагирует с бензилиденхлоридами с образованием α -хлортиоэфира – арил(метилтио)хлорметана – и диэтилфосфиноилхлорида. Это свидетельствует о первичной атаке метилтиогруппы по метиновому углероду дихлорметиларена. Синтезированы дитиоацетали и тримеры арендиокарбальдегидов и арил(метилтио)метандиалкоксифосфонаты.

Ключевые слова: S-метилдиэтилтиофосфинат, бензилиденхлориды, α -хлортиоэфир, тримеры арендиокарбальдегидов, арил(метилтио)метандиалкоксифосфонаты

DOI: 10.1134/S0044460X19120102

Ранее было показано, что взаимодействие метиловых эфиров кислот P(IV), в частности наиболее нуклеофильного O-метилдиэтилфосфината **1**, с бензилиденхлоридами **2** приводит к ароматическим альдегидам и хлориду кислоты P(IV). Последний, взаимодействуя с исходным эфиром **1**, образует ациклический ангидрид кислоты P(IV) [1, 2]. В эфирах кислот P(IV) фосфорильный и эфирный атомы кислорода являются электронодонорными центрами. Однако при интерпретации результатов эксперимента не удается дифференцировать атомы кислорода по первичной атаке на метиновый углерод бензилиденхлорида.

Можно ожидать, что введение вместо одного из двух атомов кислорода атома другого гетероэлемента, например серы, даст возможность определить, какой из нуклеофильных центров будет участвовать в первичной атаке метинового углерода бензилиденхлорида. От этого будет зависеть природа маршрута реакции и строение конечных продуктов. Поэтому в качестве амбидентных нуклеофилов нами были выбраны O-метилдиэтилфосфинотиоат **3** и S-метилдиэтилтиофосфинат **4**.

Недавно нами было показано, что O-метилдиэтилфосфинотиоат **3** реагирует с бензилиденхлоридами с образованием арендиокарбальдегида, который существует в виде тримера **5** [3] и диэтилфосфиноилхлорида **6**. Такой результат означает первичную атаку тионным атомом серы фосфинотиоильной группы по метиновому углероду *гем*-дихлорида **2**: промежуточный фосфониевый аддукт **7** элиминирует метилхлорид с образованием продукта **8** замещения одного атома хлора в соединении **2** на диэтилфосфинотиоильную группу (дехлордиэтилфосфинотиоилирование) (схема 1, а). Соединение **8**, подобно кислородному аналогу $\text{Et}_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}(\text{Cl})\text{Ar}$ [4, 5], является неустойчивым и в условиях реакции (100°C) распадается на диэтилфосфиноилхлорид **6** и арендиокарбальдегид [3]. Аренкарбальдегид **11** и диэтилфосфинотиоилхлорид **10** не обнаруживаются среди продуктов реакции. Это означает, что дехлорметоксилирование (образование α -хлорэфира **9**) в результате первичной атаки сложноэфирным кислородом по метиновому углероду дихлорметиларена **2** не реализуется (схема 1, б).

В продолжение этих исследований нами была изучена реакция S-метилдиэтилтиофосфината **4** с дихлорметиларенами **2** (схема 2). При атаке тиольным атомом серы (P–S) по углероду *гем*-дихлоридами с образованием арендиокарбальдегида, который существует в виде тримера **5** [3] и диэтилфосфиноилхлорида **6**. Такой результат означает первичную атаку тионным атомом серы фосфинотиоильной группы по метиновому углероду *гем*-дихлорида **2**: промежуточный фосфониевый аддукт **7** элиминирует метилхлорид с образованием продукта **8** замещения одного атома хлора в соединении **2** на диэтилфосфинотиоильную группу (дехлордиэтилфосфинотиоилирование) (схема 1, а). Соединение **8**, подобно кислородному аналогу $\text{Et}_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}(\text{Cl})\text{Ar}$ [4, 5], является неустойчивым и в условиях реакции (100°C) распадается на диэтилфосфиноилхлорид **6** и арендиокарбальдегид [3]. Аренкарбальдегид **11** и диэтилфосфинотиоилхлорид **10** не обнаруживаются среди продуктов реакции. Это означает, что дехлорметоксилирование (образование α -хлорэфира **9**) в результате первичной атаки сложноэфирным кислородом по метиновому углероду дихлорметиларена **2** не реализуется (схема 1, б).

В продолжение этих исследований нами была изучена реакция S-метилдиэтилтиофосфината **4** с дихлорметиларенами **2** (схема 2). При атаке тиольным атомом серы (P–S) по углероду *гем*-дихлоридами с образованием арендиокарбальдегида, который существует в виде тримера **5** [3] и диэтилфосфиноилхлорида **6**. Такой результат означает первичную атаку тионным атомом серы фосфинотиоильной группы по метиновому углероду *гем*-дихлорида **2**: промежуточный фосфониевый аддукт **7** элиминирует метилхлорид с образованием продукта **8** замещения одного атома хлора в соединении **2** на диэтилфосфинотиоильную группу (дехлордиэтилфосфинотиоилирование) (схема 1, а). Соединение **8**, подобно кислородному аналогу $\text{Et}_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}(\text{Cl})\text{Ar}$ [4, 5], является неустойчивым и в условиях реакции (100°C) распадается на диэтилфосфиноилхлорид **6** и арендиокарбальдегид [3]. Аренкарбальдегид **11** и диэтилфосфинотиоилхлорид **10** не обнаруживаются среди продуктов реакции. Это означает, что дехлорметоксилирование (образование α -хлорэфира **9**) в результате первичной атаки сложноэфирным кислородом по метиновому углероду дихлорметиларена **2** не реализуется (схема 1, б).

Схема 1.

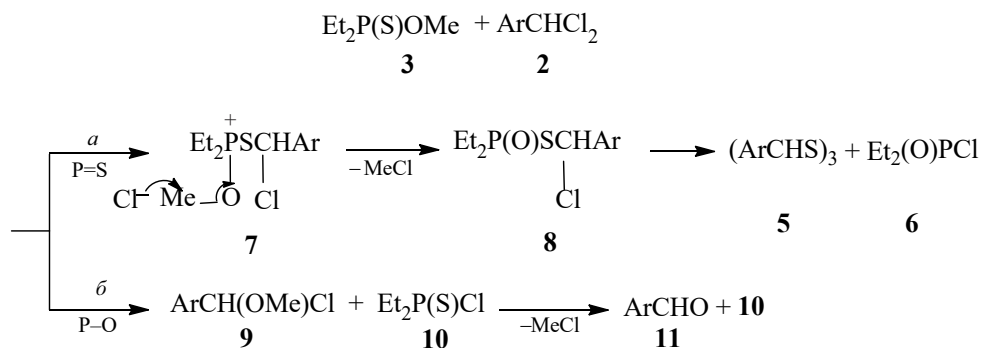
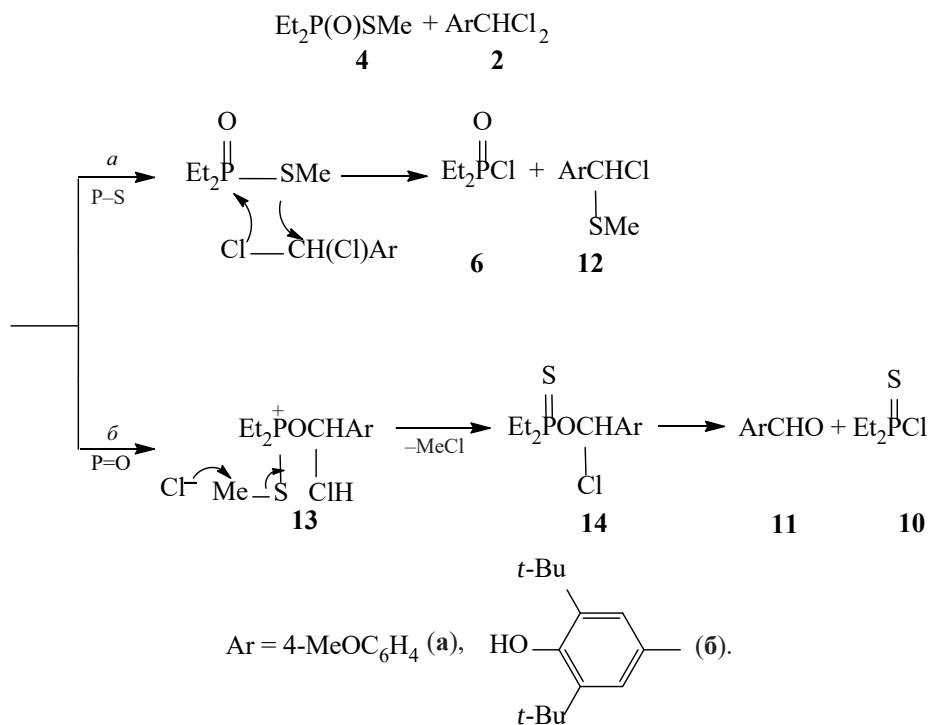


Схема 2.

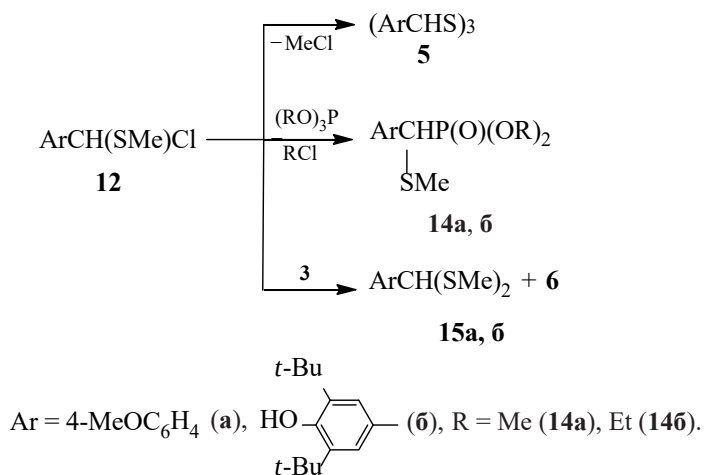


рида **2** возможно образование α -хлортиоэфира **12** и диэтилфосфиноилхлорида **6** (схема 2, путь *a*), а при атаке фосфорильным кислородом (P=O) – аренкарбальдегида **11** и диэтилтиофосфиноилхлорида **10** (схема 2, путь *b*).

Взаимодействие дихлорметиларенов **2** с *S*-метилдиэтилтиофосфинатом **4** при соотношении 1:1 проводили при 80–100°C. Согласно данным ЯМР ^1H и ^{31}P , в реакционной массе в случае взаимодействия 4-метоксибензиденхлорида **2a** с эфиром **4** присутствуют соединения **6** (δ_{P} 75.0 м. д.) и **12** [δ_{H} 6.04 м. д. (CH), 2.32 м. д. (SMe)]. Это сви-

детельствует о первичной атаке тиольным атомом серы метинового углерода *gem*-дихлорида **2**, т. е. о реализации маршрута *a*. Маршрут *b* не реализуется, так как в условиях общей реакции должны образоваться аренкарбальдегид **11** и диэтилтиофосфиноилхлорид **10**, которые не были обнаружены. Следует отметить, что, если реакцию проводить в более жестких температурных условиях (140°C), то одним из основных продуктов является тример **5** (схема 3). Он образуется при разложении α -хлортиоэфира **12**, что было подтверждено модельным опытом. Строение соединения **12** было подтверж-

Схема 3.



дено также химическими превращениями. Если реакционную массу, содержащую α -хлортиоэфир **12**, смешать с триалкилфосфитом, протекает экзотермическая реакция. В индивидуальном виде были выделены арил(метилтио)метандиалкокси-фосфонаты **14a, б** (схема 3). Если проводить реакцию между соединениями **2** и **3** в соотношении 1:2.5 или смешать реакционную смесь с исходным соотношением 1:1 еще с одним эквивалентом фосфината **3** и нагревать в течение 1.5–3 ч, то происходит образование дитиоацеталей **15**, которые были выделены в индивидуальном виде (схема 3).

Следует подчеркнуть, что разработанный нами способ синтеза диметилowych дитиоацеталей ароматических альдегидов исключает использование метилмеркаптана, который является высокотоксичным газообразным веществом с очень неприятным запахом.

Известно, что тримеры аренкарбальдегидов существуют в виде α -, β - и γ -форм [6]. Первые две – это разные стереоизомеры индивидуальных тримеров. γ -Форма представляет собой эвтектическую смесь α - и β -форм. α -Форма имеет низкую, а β -форма значительно высокую температуру плавления.

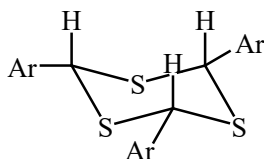
Высокие температуры плавления, данные спектров ЯМР ^1H (синглетный сигнал трех аксиальных СН-протонов) свидетельствуют о том, что синтезированные нами тримеры **5a, б** представляют β -форму. Согласно литературным данным по спектроскопии ЯМР ^1H тримеров арендиокарбальдегидов **5** [6], в β -форме тритиановый цикл имеет конформацию *кресло*, все три атома водорода метиновых групп занимают аксиальные положения, в то время как арильные группы – экваториальные, т. е. β -форма представляет собой (*e, e, e*)-*цис*-, *цис*-2,4,6-триарил-1,3,5-тритиан **5** (схема 4).

Таким образом, изучены реакции *S*-метилдиэтилтиофосфината с бензилиденхлоридами. Показано, что реакция протекает с первичной атакой метилтиогруппой по метиновому углероду дихлорометиларена с образованием α -хлортиоэфира и диэтилфосфиноилхлорида. Полученный α -хлортиоэфир при 140°C превращается в тример арендиокарбальдегида. Осуществлен синтез дитиоацеталей арендиокарбальдегидов без применения высокотоксичного метилмеркаптана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометрах Tesla BS-567A и Bruker MSL-400 с рабочей частотой 100 и 400 МГц относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей ($\text{DMSO}-d_6$, ацетон- d_6 и CDCl_3). Спектры ЯМР ^{31}P регистрировали на приборе Bruker MSL-400 с ра-

Схема 4.



бочей частотой 162 МГц, внешний стандарт – 85%-ная H_3PO_4 . ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре Spectrum 65 PerkinElmer в интервале 400–4000 см^{-1} в виде суспензии в вазелиновом масле. Контроль за ходом реакций осуществляли методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{31}P .

Диметилдитиоацеталь 4-метоксибензальдегида (15a). а. Смесь 3.82 г (20 ммоль) 4-метоксибензилиденхлорида **2a** и 7.61 г (50 ммоль) *S*-метилдиэтилтиофосфината **4** нагревали при 100°C в течение 4 ч. Реакционную массу обрабатывали 20 мл диэтилового эфира, промывали водой (2×20 мл) и сушили безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли в вакууме, остаток перегоняли. Выход 2.10 г (49%) (34% [7]), т. кип. 169–170°C (12 мм рт. ст.) {т. кип. 129–132°C (0.2 мм рт. ст.) [7]}. Спектр ЯМР ^1H ($\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$), δ , м. д.: 7.24 д и 6.76 д (4H, C_6H_4 , $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Гц), 4.70 с (1H, CH), 3.75 с (3H, OCH_3), 2.03 с (6H, SCH_3). Найдено, %: C 55.88; H 6.73; S 29.47. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OS}_2$. Вычислено, %: C 56.03; H 6.58; S 29.92.

б. Смесь дихлорида **2a** (3.82 г, 20 ммоль) и *S*-метилдиэтилтиофосфината **4** (3.04 г, 20 ммоль) нагревали при 100°C в течение 4 ч. В спектре ЯМР ^1H реакционной смеси обнаруживаются интенсивные сигналы при 6.04 (с, ClCHS) и 2.32 м. д. (с, CHSMe), соответствующие соединению **12**. Добавляли еще соединения **4** (4.57 г, 30 ммоль) и смесь нагревали при 100°C в течение 3 ч. Обработку реакционной смеси проводили, как указано в методике а. Выход 2.23 г (52%).

Диметилдитиоацеталь 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензальдегида (15б) получали аналогично из 1.00 г (3.5 ммоль) дихлорида **2б** и 1.58 г (10.5 ммоль) тиофосфината **4**. Выход 0.53 г (43%), бесцветные кристаллы, т. пл. 69–70°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{CCl}_4 + \text{ацетон-}d_6$), δ , м. д.: 7.32 с (2H, C_6H_2), 5.56 с (1H, OH), 4.89 с (1H, CH), 2.24 с (6H, SCH_3), 1.59 с [18H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. Найдено, %: C 64.89; H 9.15; S 20.13. $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{OS}_2$. Вычислено, %: C 65.33; H 9.03; S 20.52.

(4-Гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил) (метилтио)метандиметоксифосфонат (14a). Смесь 1.45 г (5 ммоль) 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензилиденхлорида **2б** и 1.14 г (7.5 ммоль) *S*-метилдиэтилтиофосфината **4** перемешивали при 80°C в течение 1 ч, затем температуру доводили

до комнатной. При перемешивании добавляли по каплям 1.55 г (12.5 ммоль) триметилфосфита. Наблюдалось разогревание реакционной массы и выделение метилхлорида. Реакционную массу оставляли на ночь, затем растворяли в 10 мл диэтилового эфира и промывали водой (2×10 мл). Органический слой отделяли и сушили безводным сульфатом натрия. После фильтрования растворитель удаляли в вакууме. Остаток обрабатывали 10 мл безводного гексана. Выход 0.86 г (46%, за 2 стадии), бесцветный порошок, т. пл. 130–131°C (гептан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3138 ш (OH), 1224 ($\text{P}=\text{O}$), 1179 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$), 752, 634, 622 ($\text{C}-\text{S}-\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 7.40 д (2H, C_6H_2 , $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Гц), 6.19 с (1H, OH), 4.16 (1H, CH, $^2J_{\text{PH}} = 19.3$ Гц), 3.80 д и 3.57 д (6H, OCH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 10.5$ Гц), 2.16 д (3H, SCH_3 , $^4J_{\text{PH}} = 1.0$ Гц), 1.49 с [18H , $(\text{CH}_3)_3$]. Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 25.4 м. д. Найдено, %: C 57.47; H 8.63; P 8.19, 8.05; S 8.16, 8.31. $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}$. Вычислено, %: C 57.73; H 8.34; P 8.27; S 8.56.

(4-Гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил) (метилтио)метандиэтоксифосфонат (14б) получали аналогично из 1.45 г (5 ммоль) дихлорида **2б**, 1.14 г (7.5 ммоль) тиофосфината **4** и 2.08 г (12.5 ммоль) триэтилфосфита. Выход 1.29 г (64%), бесцветный порошок, т. пл. 101–104°C. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 7.38 д (2H, C_6H_2 , $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Гц), 6.21 с (1H, OH), 4.36–3.88 м (1H, CH; 4H, OCH_2), 2.18 д (3H, SCH_3 , $^4J_{\text{PH}} = 1.0$ Гц), 1.50 с [18H , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.31 т и 1.15 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 23.1 м. д. Найдено, %: C 59.37; H 8.76; P 7.52, 7.46; S 8.01, 7.85. $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{PS}$. Вычислено, %: C 59.62; H 8.69; P 7.71; S 7.96.

(е,е,е)-цис,цис-2,4,6-Трис(4-метоксифенил)-1,3,5-третиан (5a). Смесь 3.82 г (20 ммоль) 4-метоксибензилиденхлорида **2a** и 3.04 г (20 ммоль) *S*-метилдиэтилтиофосфината **4** нагревали при 100°C в течение 2 ч, затем температуру поднимали до 140°C и нагревание продолжили еще в течение 4 ч. Реакционную массу обрабатывали 10 мл безводного CCl_4 . Кристаллический продукт отфильтровывали и промывали безводным CCl_4 (2×5 мл). Полученный продукт дополнительно промывали ацетоном и сушили. Выход 2.28 г (75%), т. пл. 181–182°C (этилацетат–уксусная кислота, 1:4) (т. пл. 183°C [6]). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ ,

м. д.: 7.39 д и 6.96 д (^{12}H , C_6H_4 , $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Гц), 5.70 с (^3H , CH), 3.74 с (^9H , OSCH_3).

Из фильтрата в вакууме удаляли растворитель и перегонкой остатка получали 1.21 г (43%) диэтилфосфиноилхлорида **9**, т. кип. 99–101°C (11 мм рт. ст.), 102–104°C (15 мм рт. ст.) [8]. Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 75.0 м. д. Найдено, %: С 62.94; Н 5.37; S 20.86. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}_3$. Вычислено, %: С 63.13; Н 5.30; S 21.07.

(*e,e,e*)-**цис,цис-2,4,6-Трис(4-гидрокси-3,5-дитрет-бутилфенил)-1,3,5-третиан (56)** получали аналогично из 2.89 г (10 ммоль) дихлорида **26** и 1.52 г (10 ммоль) тиофосфината **4**. Выход 1.30 г (52%), светло-желтый порошок, т. пл. 278–279°C (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3641 (ОН), 722, 700, 620 (S–C–S). Найдено, %: С 71.66; 71.59; Н 9.21, 9.12; S 12.99, 13.13. $\text{C}_{45}\text{H}_{66}\text{O}_3\text{S}_3$. Вычислено, %: С 71.95; Н 8.85; S 12.80.

Из фильтрата выделяли 0.42 г (30%) диэтилфосфиноилхлорида **9**, т. кип. 98–100°C (10 мм рт. ст.).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект № 4.5348.2017/БЧ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Газизов М.Б., Качалова Т.Н., Каримова Р.Ф., Хайруллин Р.А., Синяшин О.Г. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 12. С. 2055.
2. Газизов М.Б., Качалова Т.Н., Каримова Р.Ф., Синяшин О.Г. // Докл. АН. 1998. Т. 359. № 5. С. 644.
3. Газизов М.Б., Валиева Г.Д., Иванова С.Ю., Каримова Р.Ф., Исмагилов Р.К., Хайруллин Р.А. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 8. С. 1399; Gazizov M.B., Valieva G.D., Ivanova S.Yu., Karimova R.F., Ismagilov R.K., Khairullin R.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 8. P. 1754. doi 10.1134/S1070363218080327
4. Gazizov M.B., Ivanova S.Yu., Bagauva L.R., Khairullin R.A., Musin R.Z. // Tetrahedron Lett. 2016. Vol. 57. N 2. P. 210. doi 10.1016/j.tetlet. 2015.12.005
5. Газизов М.Б., Иванова С.Ю., Багаува Л.Р., Каримова А.А., Ибрагимов Ш.Н., Мусин Р.З. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 9. С. 1570; Gazizov M.B., Ivanova S.Yu., Bagauva L.R., Karimova A.A., Ibragimov Sh.N., Musin R.Z. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 9. P. 2209. doi 10.1134/S1070363215090297
6. Campaigne F., Chamberlain N.F., Edwards B.N. // J. Org. Chem. 1962. Vol. 27. P. 135. doi 10.1021/jo01048a033
7. Drosten G., Mischke P., Voß J. // Chem. Ber. 1987. Bd 120. P. 1757. doi 10.1002/cber.19871201023
8. Kosolapoff G.M., Watson R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. P. 5466. doi 10.1021/ja01155a532

Reactions of Benzylidene Chlorides with *S*-Methyl Diethyl Thiophosphinate

M. B. Gazizov*, G. D. Valieva, S. Yu. Ivanova, R. F. Karimova,
R. A. Khairullin, and K. S. Gazizova

Kazan National Research Technological University, ul. K. Marksa 68, Kazan, 420015 Russia

*e-mail: mukattisg@mail.ru

Received May 15, 2019; revised May 15, 2019; accepted May 20, 2019

S-Methyl diethyl thiophosphinate reacts with benzylidene chlorides to produce α -chlorothioether – aryl(methylthio)chloromethane – and diethyl phosphinoyl chloride. This indicates a primary attack by dichloromethylarenemethylthio group at the methine carbon. This indicates a primary attack by methylthio group at the methine carbon of the dichloromethylarene. Arylthiocarbaldehydes dithioacetals and trimers were synthesized, as well as aryl(methylthio)methanedialkoxyposphonates.

Keywords: *S*-methyl diethyl thiophosphinate, benzylidene chlorides, α -chlorothioether, arylthiocarbaldehydes trimers, aryl(methylthio)methanedialkoxyposphonates