

N'-СУЛЬФОНИЛ- И N'-АЦИЛГИДРАЗОНЫ α - И β -ДИФЕНИЛФОСФОРИЛАЛКАНОНОВ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2021 г. А. Б. Урюпин^a, Г. В. Бодрин^a, И. Б. Горюнова^a, Е. И. Горюнов^a, В. Н. Хрусталева^{b,c},
Н. А. Быстрова^a, В. К. Брель^a, К. А. Кочетков^{a,d,*}

^a Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова 28, Москва, 119991 Россия

^b Российский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия

^c Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва 119991 Россия

^d Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

*e-mail: const@ineos.ac.ru

Поступило в Редакцию 18 февраля 2021 г.

После доработки 18 февраля 2021 г.

Принято к печати 25 февраля 2021 г.

Взаимодействие насыщенных ациклических α - и β -(дифенилфосфорил)алканонов с сульфонил- и ацилгидразами приводит к соответствующим гидразонам с выходами до 90%. Строение полученных соединений установлено по данным рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР.

Ключевые слова: (диарилфосфорил)алканоны, сульфонил(ацил)гидразины, гидразоны, строение

DOI: 10.31857/S0044460X21040119

N-Ацил- [1–4] и N-сульфонилгидразоны (диалкоксифосфорил)алканонов [5, 6] широко используются в препаративной органической и элементоорганической химии в качестве прекурсоров в синтезе разнообразных азотистых гетероциклов (производных 4,5-дигидропиразола, пиразолидина, пиразола, 1,2,3-тиадиазола [1, 4–6]) и P,P-диалкоксипроизводных аминоксифосфорильных соединений [2, 3] – двух классов веществ, обладающих ярко выраженной биологической активностью [7, 8]. С этой целью могут быть с успехом применены и N-ацилгидразоны (дифенилфосфорил)алканонов [1–3], с достаточно высокой вероятностью также проявляющие физиологическую активность. Ранее перспективность поиска эффективных фармакологически активных соединений путем сочетания в их молекулах дифенилфосфорильного и гидразинового фрагментов была подтверждена на примере создания лекарственного препарата фос-

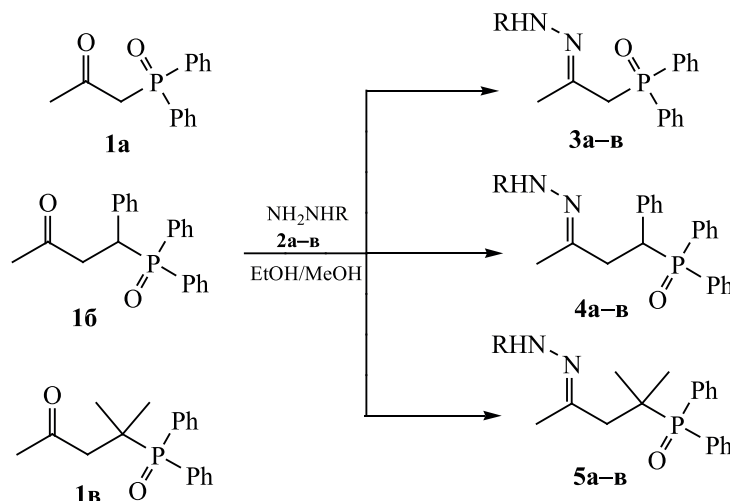
феназид – гидразида (дифенилфосфорил)уксусной кислоты [9–11].

Как N-ацилгидразоны кетонов [12], так и (дифенилфосфорил)алканоны [13–16] обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к *f*- и *d*-элементам, в связи с чем N-ацилгидразоны соответствующих фосфорилкетон со структурными фрагментами C(O)NHN и P(O) могут представлять собой оригинальные гибридные P,N-лиганды.

До настоящего времени отсутствует эффективный подход к дизайну N-ацил- и N-сульфонилгидразонов (дифенилфосфорил)кетон. В известных методиках получения единичных представителей N-ацилпроизводных¹ в качестве исходных фосфорорганических соединений выступают либо коммерчески малодоступные прекурсоры

¹ Информация о N-сульфонилгидразонах дифенилфосфорилалканонов в литературе отсутствует.

Схема 1.



R = Ts (a), PhCO (б), MeOCO (в).

(фосфорилаллены [1–3]), либо относительно лабильные алкиловые эфиры диарилфосфинистых кислот [17], а синтез соответствующих гидразонов часто многостадийен [1, 17], что в совокупности существенно ограничивает возможность использования этого класса элементоорганических соединений.

Наиболее рациональный вариант получения N'-ацил- и N'-сульфонилгидразонов (диарилфосфорил)алканонов – прямое взаимодействие указанных кетонов и N-замещенных гидразинов. Нами разработан простой и высокоэффективный подход к синтезу широкого круга фосфорилзамещенных кетонов с использованием модифицированной реакции Конанта [18, 19].

Взаимодействие 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она **1a** и 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она **1б** с сульфонил- и ацилзамещенными гидразинами RNHNH_2 **2a–в** [R = тозил (**а**), бензоил (**б**), метоксикарбонил (**в**)] в среде этанола или метанола при комнатной температуре приводит к гидразонам (дифенилфосфорил)кетонов **3a–в** и **4a–в** соответственно с относительно небольшими выходами (30–50%) (схема 1). Применение кислотных катализаторов (TsOH или AcOH), а также повышение температуры до 50°C ускоряет реакцию и существенно увеличивает (до 90%) выход. Для обеспечения достаточно высокой скорости реакций стерически затрудненного 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она **1в** с гидразинами **2a–в**

необходимо использовать катализатор и увеличить температуру. Выходы гидразонов **5a–в** достигают 65–90%.

Состав синтезированных гидразонов фосфорилкетонов подтвержден данными элементного анализа, их строение определено на основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{31}P и масс-спектрометрии. В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ гидразонов наблюдается один синглетный сигнал в области 31–39 м. д., что предполагает существование в растворе лишь одного из двух возможных геометрических изомеров (*син*- или *анти*-). В пользу этого предположения свидетельствует также только один набор сигналов индикаторных групп в спектрах ЯМР ^1H соединений. Для гидразона **3б** получен спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, зарегистрированный на приборе с высокой разрешающей способностью (Bruker AV-600) и полностью соответствующий предполагаемой структуре. С использованием двумерных корреляций COSY, HMQC и HMBC проведено корректное соотнесение сигналов в спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и ЯМР $^1\text{H}^2$.

Строение N'-тозилгидразона 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она **3a** и N'-бензоилгидразона

² Присутствие в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P раствора гидразона **3б** сигналов только одного из двух возможных стереоизомеров зафиксировано ранее [1]. Аналогичная картина наблюдалась в спектрах ЯМР растворов структурно близких ацилгидразонов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}=\text{NNHC}(\text{O})\text{R}$ (R = Me, OEt) [1–3].

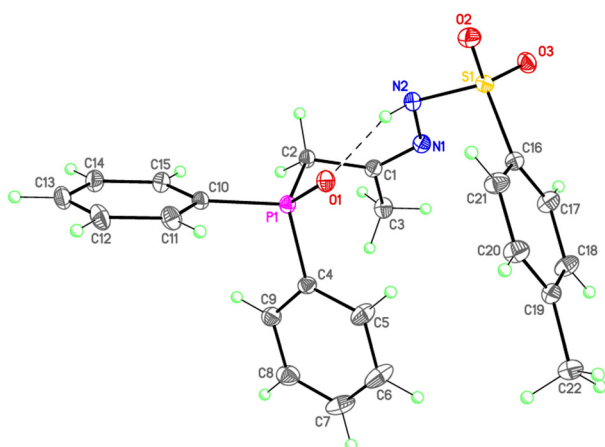


Рис. 1. Общий вид молекулы *N'*-тозилгидразона 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она **3a**. Штриховой линией показана внутримолекулярная водородная связь $P=O \cdots N-H$.

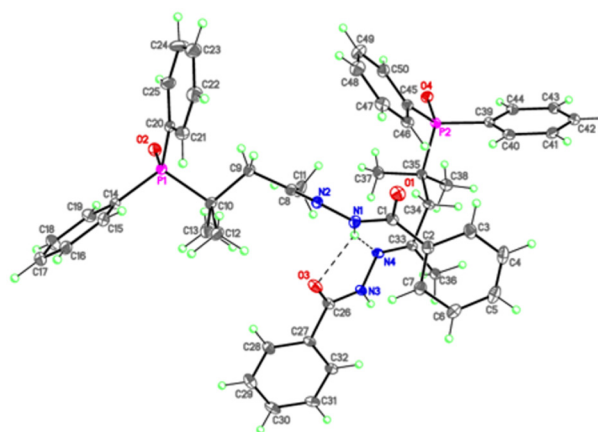


Рис. 2. Общий вид молекулы *N'*-бензоилгидразона 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она **5b**, (представлены две кристаллографически независимые молекулы). Штриховыми линиями показаны межмолекулярные водородные связи $N-H \cdots O=P$ и $N-H \cdots N$.

на 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она **5b** было дополнительно подтверждено методом РСА. Гидразон **3a** в кристаллическом состоянии существует в виде *син*-изомера, стабилизированного внутримолекулярной водородной связью $P=O \cdots N-H$ (рис. 1). В кристалле соединения **5b** внутримолекулярная водородная связь отсутствует и реализуется термодинамически более выгодная *анти*-конфигурация (рис. 2).

Можно полагать, что в кристаллическом состоянии аналогичные конфигурации фрагмента $C=N$ реализуются и у аналогов гидразонов **3a**, **5b** с такой же длиной углеродной цепи, разделяющей группы $P=O$ и $C=N$.

Таким образом, взаимодействие монозамещенных сульфонил- и ацилгидразинов с α - и β -(дифенилфосфорил)алканонами в спиртовой среде в присутствии кислых катализаторов при комнатной температуре или при небольшом нагревании представляет собой простой и достаточно эффективный путь к практически важным *N'*-ацилгидразонам фосфорилзамещенных карбонильных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборах Bruker Avance 300 [300.11 МГц (^1H)], Bruker Avance 400 [400.13 (^1H) и 161.98 МГц (^{31}P)] и Bruker Avance 600 [600.22 (^1H) и 150.925 МГц (^{13}C)]. Внутренний эталон для спектров ЯМР ^1H – сигналы

остаточных протонов в дейтерированном растворителе, внутренний эталон для спектров ЯМР ^{13}C – сигналы ядер атомов углерода дейтерированного растворителя, внешний эталон для спектров ЯМР ^{31}P – 85%-ная H_3PO_4 .

Масс-спектры распада (электронная ионизация, 70 эВ, прямой ввод) регистрировали на приборе Finnigan SSQ-7000; масс-спектры высокого разрешения (HRMS) – на приборе Bruker micrOTOF II Transform (ионизация электроспреем). Элементный анализ выполнен в лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук на автоматическом CHN-микроанализаторе Carlo Erba EA1108 CHNS-O. Температуру плавления измеряли с помощью индикатора точки плавления марки Electrothermal IA 9000 в запаянном капилляре. Ход реакций и чистоту образующихся соединений контролировали с помощью ТСХ на силуфолу UV-254 (Merck) (элюент – петролейный эфир–ацетон, 3:2).

Исходные (дифенилфосфорил)алканоны **1a–в** получали по известным методикам [19, 20].

***N'*-Тозилгидразон 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она (3a).** а. К раствору 0.13 г (0.5 ммоль) 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она **1a** в 4 мл этанола при перемешивании добавляли 0.1 г (0.5 ммоль) тозилгидразина **2a**. Реакционную смесь перемешивали 6 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали,

промывали этанолом (2×1.5 мл) и сушили 2 ч при 100°C в вакууме (~1 Торр) над P₂O₅. Выход 0.10 г (47%), т. пл. 170–171°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.51 с (3H, CH₃C=N), 2.52 с (3H, CH₃C₆H₄), 3.46 д (2H, CH₂, ²*J*_{HP} 14.5), 7.38–7.64 м (12H_{Ar}), 8.00–8.02 м (2H_{Ar}), 10.95 с (1H, NH). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 33.8 м. д. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 271 (14) [*M* – Ts]⁺, 243 (26) [*M* – TsNHN]⁺, 215 (4) [Ph₂P(O)CH₂]⁺, 201 (100) [Ph₂P(O)]⁺, 183 (7) [TsNHN]⁺, 155 (7) [Ts]⁺, 77 (21) [Ph]⁺, 30 (100) [NHNH]⁺. Найдено, %: C 61.70; H 5.51; N 6.17; P 7.27. C₂₂H₂₃N₂O₃PS. Вычислено, %: C 61.96; H 5.44; N 6.57; P 7.26.

б. При проведении реакции при комнатной температуре с добавлением 10 мг (0.05 ммоль) TsOH·H₂O (10 мол%) выход соединения **3а** повышался до 68%; при добавлении 9 мг (0.15 ммоль, 30 мол%) ледяной AcOH выход составил 0.18 г (84%). При проведении реакции при 50°C с добавлением TsOH выход составил 0.18 г (84%), а в присутствии AcOH – 0.19 г (87%).

Н'-Бензоилгидразон 1-(дифенилфосфорил)-пропан-2-она (3б). а. Получали аналогично из 0.13 г (0.5 ммоль) 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она **1а** и 0.068 г (0.5 ммоль) бензоилгидразина **2б**. После сушки над P₂O₅ выход 0.07 г (37%), т. пл. 242–244°C (238–239°C [1]). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, *c* 0.1 моль/л), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.75 с (3H, CH₃), 3.51 д (2H, CH₂, ²*J*_{HP} 14.6), 7.48 т [2H^α, PhC(O), ³*J*_{HH} 7.0], 7.52 т [1H^β, PhC(O), ³*J*_{HH} 6.9], 7.54–7.60 м [4H^α, PhP(O)], 7.64 т [2H^β, PhP(O), ³*J*_{HH} 7.0], 7.80 д. д [4H^α, PhP(O), ³*J*_{HH} 7.8, ³*J*_{HP} 11.4], 8.17 д [2H^α, PhC(O), ³*J*_{HH} 6.8], 12.25 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, *c* 0.1 моль/л), δ_C, м. д. (*J*, Гц): 26.4 (CH₃), 36.9 д (CH₂, ¹*J*_{CP} 62.4), 127.9 [C^α, C₆H₅C(O)], 128.6 [C^α, C₆H₅C(O)], 129.2 д [C^α, PhP(O), ³*J*_{CP} 12.5], 130.2 д [C^α, PhP(O), ¹*J*_{CP} 101.3], 131.0 д [C^α, PhP(O), ²*J*_{CP} 9.7], 131.7 [C^α, C₆H₅C(O)], 133.0 [C^α, PhP(O)], 133.2 [C^α, C₆H₅C(O)], 151.2 д (C=N, ²*J*_{CP} 9.7), 165.3 с (C=O). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 32.0 м. д. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 376 (12) [*M*]⁺, 361 (3) [*M* – CH₃]⁺, 271 (6) [*M* – PhCO]⁺, 256 (3) [*M* – PhC(O)NH]⁺, 241 (4) [*M* – PhC(O)NHCH₃]⁺, 216 (100) [Ph₂P(O)CH₃]⁺, 201 (37) [Ph₂P(O)]⁺, 161 (3) [*M* – Ph₂P(O)]⁺, 105 (38) [PhC(O)]⁺, 77 (36) [Ph]⁺. Найдено, %: C 70.31; H 5.62; N 7.29; P 8.77. C₂₂H₂₁N₂O₂P. Вычислено, %: C 70.20; H 5.62; N 7.44; P 8.23.

б. При проведении реакции при комнатной температуре с добавлением TsOH выход составил 0.08 г (42%), при добавлении AcOH – 0.075 г (40%). При 50°C в присутствии TsOH выход равен 0.12 г (64%), а в присутствии AcOH – 0.16 г (84%).

Н'-Метоксикарбонилгидразон 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она (3в). а. Получали аналогично из 0.13 г (0.5 ммоль) 1-(дифенилфосфорил)пропан-2-она **1а** и 0.05 г (0.5 ммоль) метоксикарбонилгидразина **2в** в среде метанола. Выход 0.05 г (30%), т. пл. 180–181°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.60 с (3H, CH₃C=N), 3.38 д (2H, CH₂, ²*J*_{HP} 15.0), 3.69 с (3H, CH₃O), 7.43–7.52 м (6H_{Ar}), 7.69–7.75 м (4H_{Ar}), 10.77 с (1H, NH). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 32.0 м. д. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 330 (25) [*M*]⁺, 299 (15) [*M* – CH₃O]⁺, 256 (7) [*M* – CH₃OC(=O)NH]⁺, 241 (9) [*M* – CH₃OC(=O)NH-CH₃]⁺, 215 (4) [Ph₂P(O)CH₂]⁺, 201 (45) [Ph₂P(O)]⁺, 77 (11) [Ph]⁺, 29 (100) [NHNH]⁺. Найдено, %: C 61.35; H 5.59; N 8.43; P 9.59. C₁₇H₁₉N₂O₃P. Вычислено, %: C 61.81; H 5.80; N 8.48; P 9.38.

б. При проведении реакции при комнатной температуре с добавлением TsOH выход равен 55%, а при использовании в качестве кислотного катализатора AcOH выход, по данным ЯМР, возрастает до 90%.

Н'-Тозилгидразон 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она (4а). а. Получали аналогично из 0.17 г (0.5 ммоль) 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она **1б** и 0.1 г (0.5 ммоль) тозилгидразина **2а**. Продукт реакции выделяли методом препаративной ТСХ на стеклянных пластинах (180×240 мм) с нанесенным силикагелем (60 PF₂₅₄ с 30% гипса) фирмы «Merck», элюент – низкокипящий петролейный эфир–ацетон, 4:2. Выход 0.10 г (36%), т. пл. 218–220°C. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д.: 1.60 с (3H, CH₃C=N), 2.47 с (3H, CH₃C₆H₄), 2.75–2.82 м (2H, CH₂), 4.23–4.29 м (1H, CH), 7.04–7.08 м (5H_{Ar}), 7.40–7.59 м (10H_{Ar}), 7.74–7.88 м (4H_{Ar}), 10.04 с (1H, NH). Спектр ЯМР ³¹P (DMCO-*d*₆): δ_P 31.9 м. д. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 361 (4) [*M* – Ts]⁺, 334 (65) [*M* – TsNHN]⁺, 315 (1) [*M* – P(O)Ph₂]⁺, 292 (4) [PhCHP(O)Ph₂]⁺, 201 (100) [Ph₂P(O)]⁺, 91 (14) [PhCH₂]⁺, 77 (8) [Ph]⁺, 29 (100) [NHNH]⁺. Найдено, %: C 67.41; H 5.70; N 5.39; P 6.08. C₂₉H₂₉N₂O₃PS. Вычислено, %: C 67.43; H 5.66; N 5.42; P 6.00.

б. При проведении реакции в присутствии каталитических количеств TsOH выход составил 0.11 г (39%), при добавлении AcOH – 0.08 г (30%). При проведении реакции при повышенной температуре (50°C) в присутствии TsOH выход составил 0.16 г (60%), в присутствии AcOH – 0.15 г (55%).

N'-Бензоилгидразон 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она (4б) получали аналогично из 0.17 г (0.5 ммоль) 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она **1б** и 0.068 г (0.5 ммоль) бензоилгидразина **2б**. Продукт реакции выделяли с помощью препаративной ТСХ аналогично соединению **4а**. Выход 0.12 г (50%), т. пл. 224–226°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.77 с (3H, CH_3), 3.18–3.58 м (2H, CH_2), 4.52–4.55 м (1H, CH), 7.15–7.18 м (3H_{Ar}), 7.36–7.76 м (15H_{Ar}), 8.07–8.12 м (2H_{Ar}), 10.35 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6): δ_{P} 31.6 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 466 (15) $[M]^+$, 362 (14) $[M - \text{C}(\text{O})\text{Ph}]^+$, 346 (80) $[M - \text{NHC}(\text{O})\text{Ph}]^+$, 306 (8) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_3]^+$, 291 (5) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{Ph})]^+$, 265 (85) $[M - \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 202 (76) $[\text{Ph}_2\text{PH}(\text{O})]^+$, 201 (64) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 161 (37) $[\text{PhC}(\text{O})\text{NHN}=\text{CCH}_3]^+$, 105 (100) $[\text{PhC}(\text{O})]^+$, 77 (56) $[\text{Ph}]^+$. Найдено, %: C 74.94; H 5.78; N 5.92; P 6.61. $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: C 74.66; H 5.83; N 6.00; P 6.64.

N'-Метоксикарбонилгидразон 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она (4в). а. Получали аналогично из 0.17 г (0.5 ммоль) 4-(дифенилфосфорил)-4-фенилбутан-2-она **1б** и 0.05 г (0.5 ммоль) метоксикарбонилгидразина **2в** в среде метанола. Выход 0.13 г (50%), т. пл. 220–221°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.70 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.79–2.81 м (1H, CH_2), 3.11–3.14 м (1H, CH_2), 3.75–3.78 м (1H, CH), 3.86 с (3H, CH_3O), 7.10–7.40 м (8H_{Ar}), 7.47–7.53 м (2H_{Ar}), 7.61–7.64 м (3H_{Ar}), 7.96–7.98 м (2H_{Ar}), 9.30 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 33.6 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 420 (33) $[M]^+$, 346 (100) $[M - \text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NH}]^+$, 219 (100) $[M - \text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]^+$, 201 (45) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 145 (47) $[\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHPh}]^+$, 77 (20) $[\text{Ph}]^+$, 29 (67) $[\text{NHN}]^+$. Найдено, %: C 68.49; H 5.92; N 6.59; P 7.31. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: C 68.56; H 5.99; N 6.66; P 7.37.

б. При нагревании при 50°C в присутствии катализатора TsOH выход составил 0.11 г (42%), а в присутствии AcOH – 0.18 г (70%).

N'-Тозилгидразон 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она (5а). Реакцию проводи-

ли аналогично при 50°C с добавлением TsOH, исходя из 0.14 г (0.5 ммоль) 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она **1в** и 0.1 г (0.5 ммоль) тозилгидразина **2а**. Выход 0.15 г (65%), т. пл. 210–211°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.12 д (3H, CH_3CP , $^3J_{\text{HP}}$ 15.6), 1.32 д (3H, CH_3CP , $^3J_{\text{HP}}$ 15.3), 1.78 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.45 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 2.78 д (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HP}}$ 9.0), 7.48–7.56 м (8H_{Ar}), 7.74–7.80 м (2H_{Ar}), 7.94–8.03 м (4H_{Ar}), 11.41 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 38.8 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 313 (5) $[M - \text{Ts}]^+$, 267 (5) $[M - \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 244 (1) $[(\text{CH}_3)_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]^+$, 224 (3) $[M - (\text{CH}_3)_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]^+$, 201 (100) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 183 (11) $[\text{TsNHN}]^+$, 155 (5) $[\text{Ts}]^+$. Масс-спектр: m/z 491.1529 $[M + \text{Na}]^+$. Найдено, %: C 64.40; H 5.79; N 5.57; P 6.70. $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: C 64.08; H 6.24; N 5.98; P 6.61. $M_{\text{выч}}$ 491.1534.

N'-Бензоилгидразон 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она (5б) получали аналогично из 0.14 г (0.5 ммоль) 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она **1в** и 0.068 г (0.5 ммоль) бензоилгидразина **2б**. Выход 0.19 г (82%), т. пл. 113–114°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.26–1.36 м (6H, CH_3CP), 1.97 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.76 д (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HP}}$ 9.0), 7.29–7.45 м (8H_{Ar}), 7.79–8.19 м (7H_{Ar}), 9.54 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 39.8 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 418 (9) $[M]^+$, 403 (5) $[M - \text{CH}_3]^+$, 298 (6) $[M - \text{PhCONH}]^+$, 243 (8) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2]^+$, 217 (89) $[M - \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 202 (100) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}]^+$, 161 (62) $[\text{PhC}(\text{O})\text{NHN}^+\equiv\text{CCH}_3]^+$, 125 (17) $[\text{PhP}(\text{O})\text{H}]^+$, 105 (58) $[\text{PhCO}]^+$. Масс-спектр: m/z 441.1702 $[M + \text{Na}]^+$. Найдено, %: C 71.84; H 6.71; N 6.43; P 7.22. $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: C 71.75; H 6.50; N 6.69; P 7.40. $M_{\text{выч}}$ 441.1708.

N'-Метоксикарбонилгидразон 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она (5в) получали аналогично исходя из 0.14 г (0.5 ммоль) 4-(дифенилфосфорил)-4-метилпентан-2-она **1в** и 0.05 г (0.5 ммоль) метоксикарбонилгидразина **2в** в среде метанола. Выход 0.21 г (90%), т. пл. 195–196°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.22 д (3H, CH_3CP , $^3J_{\text{HP}}$ 15.5), 1.81 д (3H, CH_3CP , $^3J_{\text{HP}}$ 15.0), 2.01 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.58 д (2H, CH_2 , $^3J_{\text{HP}}$ 9.0), 3.69 с (3H, CH_3O), 7.45–7.96 м (10H_{Ar}), 8.43 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 39.08 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 372 (27) $[M]^+$, 340 (5)

$[M - \text{CH}_3\text{O}]^+$, 298 (14) $[M - \text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NH}]^+$, 243 (7) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2]^+$, 201 (24) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 171 (100) $[M - \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 77 (9) $[\text{Ph}]^+$. Масс-спектр: m/z 395.1484 $[M + \text{Na}]^+$. Найдено, %: C 64.62; H 6.80; N 7.44; P 8.21. $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: C 64.50; H 6.77; N 7.52; P 8.32. $M_{\text{выч}}$ 395.1500.

Рентгеноструктурный анализ. Бесцветный призматический кристалл соединения **3a** ($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$, M 426.46) моноклинный, пространственная группа $P2_1$; параметры элементарной ячейки при 100 К: a 10.4406(4), b 9.5171 (4), c 11.0258 (5) Å; β 103.031 (1)°, V 1067.36 (8) Å³, Z 2, $d_{\text{выч}}$ 1.327 г/см³, $F(000)$ 448, μ 0.252 мм⁻¹. Параметры элементарной ячейки измерены с использованием дифрактометра Bruker APEX-II CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω - и ϕ -режимы сканирования) определены и уточнены по 12539 интенсивностям отражений (6165 независимых отражений, R_{int} 0.016). Поглощение учитывали с помощью программы SADABS (T_{min} 0.940, T_{max} 0.951) [21]. Конечные коэффициенты дивергенции R_1 0.030 для 6022 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и wR_2 0.080 для всех независимых отражений, S 1.057.

Бесцветный призматический кристалл соединения **5b**·1/2CH₂Cl₂ ($\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{P} \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, M 460.95) орторомбический, пространственная группа $P2_12_12_1$; параметры элементарной ячейки при 100 К: a 14.5107 (6), b 14.6548 (6), c 23.7866 (9) Å; V 5058.3 (4) Å³, Z 8, $d_{\text{выч}}$ 1.207 г/см³, $F(000)$ 1932, μ 0,238 мм⁻¹. Параметры элементарной ячейки измерены с использованием дифрактометра Bruker APEX-II CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω - и ϕ -режимы сканирования) определены и уточнены по 68512 интенсивностям отражений (15380 независимых отражений, R_{int} 0.070). Поглощение учитывали с помощью программы SADABS (T_{min} 0.954; T_{max} 0.963) [21]. Конечные коэффициенты дивергенции R_1 0.047 для 11551 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ and wR_2 0.114 для всех независимых отражений, S 1.004.

Структуры определены прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов на матрице F^2 с параметрами анизотропного смещения для не водородных атомов. Кристалл соединения **5b** включает молекулу дихлорметана в асимметричной ячейке. Все попытки моделировать и уточнить положение дихлорметана были безу-

спешными, поэтому его вклад в общую картину рассеяния удален с помощью программ SQUEEZE в PLATON16 [22]. Абсолютные структуры обоих соединений объективно определены путем уточнения параметра Флэка [0.014(15) и 0.13(4) для соединений **3a** и **5b** соответственно]. Атом водорода группы NH в молекуле соединения **3a** локализован методом Фурье-синтеза и уточнен с фиксированными параметрами изотропного смещения [$U_{\text{iso}}(\text{H})$ 1.2 $U_{\text{eq}}(\text{N})$]. Другие атомы водорода в обоих соединениях были размещены в расчетных положениях и уточнены в жесткой модели с фиксированными параметрами изотропного смещения [$U_{\text{iso}}(\text{H})$ 1.5 $U_{\text{eq}}(\text{C})$ для метильных групп и 1.2 $U_{\text{eq}}(\text{N}, \text{C})$ для других групп]. Расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [23].

Кристаллографические данные для соединений **3a** и **5b**·1/2CH₂Cl₂ депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1912606, 1912607).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-03-2020-223 (FSSF-2020-0017)). Исследования методом ЯМР проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. de los Santos J.M., Lopez Y., Aparicio D., Palacios F. // J. Org. Chem. 2008. Vol. 73. N 2. P. 550. doi 10.1021/jo702050t
2. Palacios F., Aparicio D., Lopez Y., de los Santos J.M. // Tetrahedron. 2005. Vol. 61. N 11. P. 2815. doi 10.1016/j.tet.2005.01.081
3. Palacios F., Aparicio D., Lopez Y., de los Santos J.M. // Tetrahedron Lett. 2004. Vol. 45. N 22. P. 4345. doi 10.1016/j.tetlet.2004.03.192
4. Chen H., Wang W.-H., Xue M., Cao R.-Z., Liu L.-Z. // Heteroatom Chem. 2000. Vol. 11. N 6. P. 413. doi 10.1002/1098-1071(2000)11:6<413::aid-hc9>3.0.co;2-t

5. *Almirante N., Benicchio A., Cerri A., Fedrizzi G., Marazzi G., Santagostino M.* // Synlett. 1999. N 3. P. 299. doi 10.1055/s-1999-2608
6. *Almirante N., Cerri A., Fedrizzi G., Marazzi G., Santagostino M.* // Tetrahedron Lett. 1998. Vol. 39. N 20. P. 3287. doi 10.1016/s0040-4039(98)00472-9
7. *Sondhi S.M., Dinodia M., Singh J., Rani R.* // Curr. Bioact. Compd. 2007. Vol. 3. N 2. P 91. doi 10.2174/157340707780809554
8. *Palacios F., Alonso C., de los Santos J.M.* // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 3. P. 899. doi 10.1021/cr040672y
9. *Гаврилова Е.Л., Сайфутдинова М.Н., Тарасова Р.И., Шаталова Н.И., Семина И.И., Губайдуллин А.Т.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 5. С. 1372; *Gavrilova E.L., Sajfutdinova M.N., Tarasova R.I., Shatalova N.I., Semina I.I., Gubaidullin A.T.* // Rus. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. N 5. P. 1372. doi 10.1007/s11172-016-1464-2
10. *Тарасова Р.И., Семина И.И., Воскресенская О.В., Ларина М.Л., Мухутдинов Э.А., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А.* // Хим.-фарм. ж. 2007. Т. 41. № 2. С. 11; *Tarasova R.I., Semina I.I., Voskresenskaya O.V., Larina M.L., Mukhutdinov E.A., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A.* // Pharm. Chem. J. 2007. Vol 41. N 2. P. 59. doi 10.1007/s11094-007-0015-4
11. *Тарасова Р.И., Москва В.В.* // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 9. С. 1483; *Tarasova R.I., Moskva V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. Vol. 67. N 9. P. 1393
12. *Bikas R., Farzaneh-Bonab H., Noshiranzadeh N., Aygun M., Emtai M., Lis T.* // J. Coord. Chem. 2018. Vol. 71. N 8. P. 1127. doi 10.1080/00958972.2018.1446083
13. *Матвеева А.Г., Горюнов Е.И., Ту А.М., Сафиулина А.М., Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Лесив А.В., Синегрибова О.А., Брель В.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 11. С. 2493; *Matveeva A.G., Goryunov E.I., Tu A.M., Safiulina A.M., Goryunova I.B., Bodrin G.V., Lesiv A.V., Sinegribova O.A., Brel V.K.* // Russ. Chem. Bull. 2014. Vol. 63. N 11. P. 2493. doi 10.1007/s11172-014-0767-4
14. *Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Лизунов А.В., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Григорьев М.С., Семенов А.А., Брель В.К., Нифантьев Э.Е.* // Докл. АН. 2015. Т. 460. № 6. С. 673; *Safiulina A.M., Matveeva A.G., Lizunov A.V., Bodrin G.V., Goryunov E.I., Grigor'ev M.S., Semenov A.A., Brel V.K., Nifant'ev E.E.* // Doklady Chem. 2015. Vol. 460. Pt 2. P. 57. doi 10.7868/S0869565215060146
15. *Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Евтушенко А.В., Лизунов А.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Бодрин Г.В., Семенов А.А., Брель В.К.* // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 9. С. 1551; *Safiulina A.M., Matveeva A.G., Evtushenko A.V., Lizunov A.V., Goryunov E.I., Goryunova I.B., Bodrin G.V., Semenov A.A., Brel V.K.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N. 9. P. 2128. doi 10.1134/S1070363215090170
16. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Данилов В.В., Яржемский В.Г., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Нифантьев Э.Е.* // Докл. АН. 2016. Т. 471. № 2. С. 163; *Il'in E.G., Parshakov A.S., Danilov V.V., Yarzhemskii V.G., Goryunov E.I., Goryunova I.B., Nifant'ev E.E.* // Doklady Chem. 2016. Vol. 471. Pt 1. P. 314. doi 10.1134/S0012500816110045
17. *Corbel B., Medinger L., Haelters J.P., Sturtz G.* // Synthesis. 1985. N 11. P. 1048. doi 10.1055/s-1985-31424
18. *Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Нелюбина Ю.В., Петровский П.В., Григорьев М.С., Сафиулина А.М., Тананаев И.Г., Нифантьев Э. Е.* // Докл. АН. 2012. Т. 447. № 4. С. 401; *Bodrin G.V., Goryunov E.I., Goryunova I.B., Nelyubina Yu.V., Petrovskii P.V., Grigor'ev M.S., Safiulina A.M., Tananaev I.G, Nifant'ev E.E.* // Doklady Chem. 2012. Vol. 447. Pt 2. P. 269. doi 10.1134/S0012500812120014
19. *Горюнов Е.И., Бодрин Г.В., Горюнова И.Б., Нелюбина Ю.В., Петровский П.В., Стрелкова Т.В., Перегудов А.С., Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Матвеев С.В., Нифантьев Э.Е.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 3. С. 779; *Goryunov E.I., Bodrin G.V., Goryunova I.B., Nelyubina Yu.V., Petrovskii P.V., Strelkova T.V., Peregudov A.S., Matveeva A.G., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Nifant'ev E.E.* // Russ. Chem. Bull. 2013. Vol. 62. N 3. P. 780. doi 10.1007/s11172-013-0106-1
20. *Mazzotta S., Gramigna L., Bernardi L., Ricci A.* // Org. Proc. Res. Developm. 2010. Vol. 14. N 3. P. 687. doi 10.1021/op1000308
21. *Sheldrick G.M.* SADABS. Vol. 2.03. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin (USA), 2003
22. *Spek A.L.* PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, The Netherlands, 2016.
23. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. Pt 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

N'-Sulfonyl- and N'-Acylhydrazones of α - and β -Diphenylphosphorylalkanones: Synthesis and Structure

A. B. Uryupin^a, G. V. Bodrin^a, I. B. Goryunova^a, E. I. Goryunov^a, V. N. Khrustalev^{b,c},
N. A. Bystrova^a, V. K. Brel^a, and K. A. Kochetkov^{a,d,*}

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^b Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 117198 Russia

^c N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^d Mendeleeev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: const@ineos.ac.ru

Received February 18, 2021; revised February 18, 2021; accepted February 25, 2021

The reaction of saturated acyclic α - and β -(diphenylphosphoryl)alkanones with sulfonyl- and acylhydrazines leads to the corresponding hydrazones in yields up to 90%. Structure of the obtained compounds was established from the data of single crystal X-ray diffraction analysis and NMR spectroscopy.

Keywords: (diarylphosphoryl)alkanones, sulfonyl(acyl)hydrazines, hydrazones, structure