

И. М. Аладжева, О. В. Быховская, Д. И. Лобанов, П. В. Петровский,
К. А. Лысенко, Т. А. Мاستрюкова

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ P=S- и P=N-АЛКИЛИРОВАНИЕ. ОБЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА 1,2-ГЕТЕРАФОСФАЦИКЛАНОВ*

Обобщены результаты исследований по синтезу 1,2-тиафосфацикланов реакцией внутримолекулярного P=S-алкилирования ω -галогеналкил замещенных соединений четырехкоординированного фосфора со связью P=S. Метод распространен на азотсодержащие аналоги со связью P=N. Предложен новый общий способ синтеза 1,2-тиа- и 1,2-азафосфацикланов.

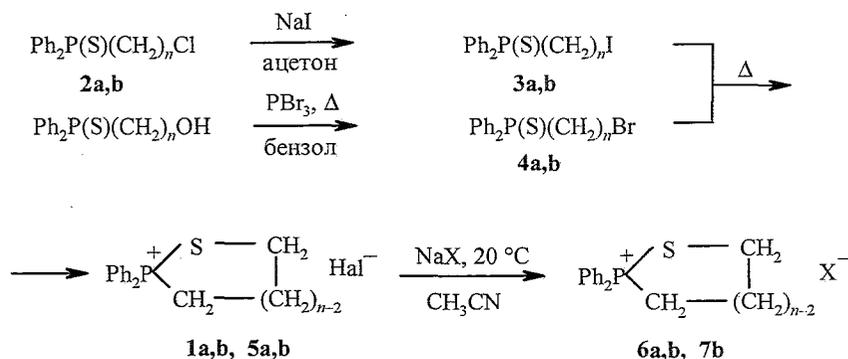
Ключевые слова: 1,2-азафосфацикланы, 1,2-тиафосфацикланы, внутримолекулярное алкилирование, кольчато-цепная галогенотропная таутомерия.

Интерес к химии фосфорсодержащих гетероциклических соединений связан с их участием во многих биохимических процессах, с применением в качестве лекарственных препаратов и новых средств защиты растений, с использованием в органическом синтезе, металлокомплексном катализе и других областях. В отличие от хорошо исследованных 1,3,2-дигетерафосфацикланов 1,2-гетерафосфацикланы из-за меньшей доступности изучены мало. Большая часть их была получена в результате многостадийных синтезов, часто в жестких условиях [1–4].

В последние годы мы разработали новый общий подход к синтезу 1,2-гетерафосфацикланов на основе внутримолекулярного алкилирования ω -галогеналкилзамещенных соединений четырехкоординированного фосфора со связью P=E (E=S, N). Цель настоящей работы – обобщить наши исследования по синтезу и изучению свойств 1,2-тиафосфацикланов [5–10] и дополнить их новыми данными по разработке методов синтеза 1,2-азафосфацикланов.

Впервые метод внутримолекулярного P=E-алкилирования (E=S) был использован для синтеза иодидов 2,2-дифенил-1,2 λ^4 -тиафосфолания и -тиафосфоринания (1), которые были получены при кипячении ω -хлоралкилдифенилфосфинсульфидов 2 с NaI в ацетоне [5] (схема 1). Реакция протекает через промежуточное образование ω -иодалкилзамещенных производных 3, зарегистрированных с помощью спектров ЯМР ^{31}P и ^1H . ω -Бромалкилзамещенные фосфинсульфиды 4 при непродолжительном нагревании при 100 °C в отсутствие растворителя гладко превращаются в циклические бромиды 5 [6, 8], из которых реакцией обмена аниона получены перхлораты 6 и тетрафторборат 7b [7].

* Дорогой Михаил Григорьевич! Примите наши поздравления с Юбилеем. С глубочайшим признанием Ваших огромных творческих заслуг.



1 Hal = I, 5 Hal = Br, 6 X = ClO₄, 7 X = BF₄, a n = 3, b n = 4

Соли 1,2-тиафосфацикляния **1**, **5–7** – устойчивые кристаллические соединения, строение которых подтверждено данными ИК, ЯМР ³¹P и ¹H спектров (табл. 1), а для иодидов **1a,b**, бромидов **5a,b** и перхлората **6a** также данными рентгеноструктурных исследований. В ИК спектрах циклических солей наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 570 см⁻¹, относящаяся к колебаниям фрагмента P–S–CH₂ цикла. Положение сигнала δ_p в спектрах ЯМР ³¹P зависит от размера цикла: в солях 1,2-тиафосфолания он смещен на 35 м. д. в слабое поле по сравнению с солями 1,2-тиафосфоринания, что согласуется с данными [11].

Согласно данным рентгеноструктурных исследований [5–7], пятичленные фосфорсодержащие циклы в соединениях **1a**, **5a**, **6a** характеризуются конформацией конверта с отклонением одного из атомов углерода от плоскости остальных копланарных атомов в среднем на 0,6Å. Шестичленные фосфорсодержащие циклы в солях 1,2-тиафосфоринания **1b**, **5b** имеют конформацию незначительно искаженного кресла. Во всех

Таблица 1

Физико-химические и спектральные характеристики соединений **1**, **5–7**

Соединение	Т. пл., °C (растворитель)	ИК спектр (KBr), ν, (P–S–CH ₂), см ⁻¹	Спектр ЯМР ³¹ P (в CH ₂ Cl ₂), δ, м. д.	Выход, %	Литература
1a	203–204 (CH ₃ CN–EtOAc)	572	72.2	77	[5]
1b	204–205 (CH ₃ CN–EtOAc)	565	37.6	65	[5]
5a	163–164 (CHCl ₃ –EtOAc)	572	72.6	77	[6]
5b	161–162 (CHCl ₃ –EtOAc)	567	38.0	78	[8]
6a	152–153.5 (CHCl ₃ –эфир)	570	72.6	81	[7]
6b	182–184 (CH ₂ Cl ₂ –эфир)	570	37.6	67	[7]
7b	186–188 (CH ₂ Cl ₂ –эфир)	572	37.4	Колич.	[7]

Содержание циклической формы (%) в растворах соединений 1, 2, 4-6
(по данным спектров ЯМР ^{31}P) [7]

Растворитель	Хлориды		Бромиды		Иодиды		Перхлораты	
	$n=3$	$n=4$	$n=3$	$n=4$	$n=3$	$n=4$	$n=3$	$n=4$
CH_2Cl_2	0	0	38	48	70	85	100	100
CHCl_3	0	0	65	85	87	92	100	100
CH_3CN	9*	3**	82	82	100	100	—	—

* Через 6 месяцев.

** Система не достигла состояния равновесия.

исследованных структурах атом фосфора характеризуется незначительно искаженной тетраэдрической конфигурацией с уменьшением эндоциклического угла до $100.3(2)^\circ$ и $108.1(2)^\circ$ в 1,2-тиафосфоланиевых и 1,2-тиафосфоринаниевых циклах соответственно. Для солей с галоген-анионами обнаружены неожиданно укороченные межкатионные контакты $\text{P}^+\text{S}\dots\text{Hal}^-$. Ранее 1,2-тиафосфацикланы методом рентгеноструктурного анализа не исследовались.

Очень интересным оказалось поведение солей 1,2-тиафосфациклания 1, 5 и ω -галогеналкилфосфинсульфидов 2, 4 в растворах. Найдено, что в растворах устанавливается таутомерное равновесие между циклической и линейной формами, которое относится к новому типу кольчато-цепной аниотропной таутомерии, сравнительно редко встречающейся в органической химии и мало исследованной [12]. Наиболее подробно кольчато-цепная таутомерия солей 1,2-тиафосфациклания была изучена нами на примере бромидов, для которых и линейные 4a,b, и циклические 5a,b изомеры удалось выделить в виде индивидуальных соединений [6, 8]. Для бромида 5a и его линейного изомера 4a равновесие в CH_2Cl_2 при 20°C устанавливается в течение 1 сут. В случае бромида 5b с шестичленным циклом (или его линейного изомера 4b) для установления равновесия в CH_2Cl_2 при 20°C требуется около 25 сут. На примере бромида 4a с помощью спектроскопии ЯМР ^{31}P изучена зависимость положения таутомерного равновесия от температуры. При повышении температуры увеличивается содержание линейной формы в равновесной смеси, т. е. превращение циклической формы в линейную, как и в других кольчато-цепных таутомерных системах, — эндотермический процесс. Рассчитаны некоторые термодинамические параметры равновесия [6].

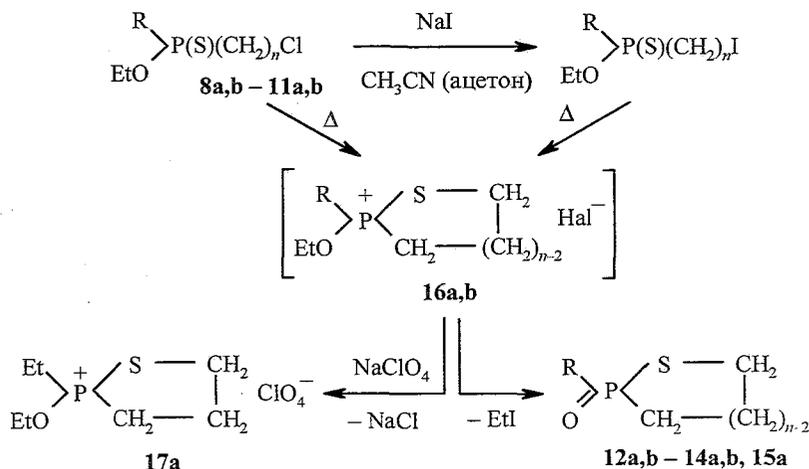
Методом спектроскопии ЯМР ^{31}P в CH_2Cl_2 при 20°C были проведены кинетические исследования таутомерных превращений $5a \rightleftharpoons 4a$ и $5b \rightleftharpoons 4b$. В качестве исходных соединений использовались как циклические, так и линейные изомеры. Были вычислены константы скорости k_1 и k_2 взаимных превращений изомеров [7].

Изучение влияния различных факторов на положение равновесия в растворах циклических солей и их линейных изомеров показало (табл. 2) [7], что содержание циклической формы в равновесной смеси повышается при переходе от 1,2-тиафосфоланового цикла к 1,2-тиафосфоринановому; от хлоридов к бромидам и далее к иодидам и солям с комплексными анионами. Содержание циклической формы увеличивается также при понижении температуры и увеличении полярности растворителя.

С целью синтеза новых типов 1,2-тиафосфацикланов реакция внутримолекулярного P=S-алкилирования была исследована и для других классов ω-галогеналкилзамещенных соединений с группой P=S [10].

Установлено, что эфиры ω-хлоралкилтиофосфоновых и тиофосфиновых кислот (8–11), содержащие у атома фосфора алкоксильный заместитель, при кипячении с избытком NaI в ацетоне или ацетонитриле претерпевают внутримолекулярную тион-тиольную перегруппировку с образованием 2-замещенных 2-оксо-1,2-тиафосфацикланов (так называемых тиолфостонов) 12–15.

Схема 2



8, 12 R = EtO, 9, 13 R = Ph, 10, 14 R = Et, 11, 15 R = Et₂N, Hal = Cl, I, a n = 3, b n = 4

Синтезированные соединения (за исключением кристаллических тиолфостонов 13a,b) – неперегоняющиеся маслообразные жидкости, которые очищали методом колоночной хроматографии. Строение полученных соединений подтверждено ИК, ЯМР ³¹P (табл. 3) и ¹H спектрами, а для соединений 13a,b – также данными спектров ЯМР ¹³C [10].

Структура 2-фенилзамещенного тиафосфоринана 13b исследована методом рентгеноструктурного анализа. Найдено, что 1,2-тиафосфоринановый цикл имеет незначительно искаженную конформацию кресла с атомом кислорода группы P=O в аксиальном положении. Длины связей близки соответствующим значениям в ранее исследованных солях 1,2-тиафосфациклания [7].

Установлено, что на скорость перегруппировки эфиров ω-галогеналкилзамещенных тиокислот фосфора оказывают влияние длина алкиленовой цепи в ω-галогеналкильном радикале (1,2-тиафосфолановые циклы образуются легче), полярность растворителя, температура и природа заместителя R у атома фосфора. Реакция протекает через промежуточное образование продуктов P=S-алкилирования – квазифосфониевых солей 16 (схема 2), дезалкилирование которых в условиях реакции приводит к конечным тиолфостонам 12–15. Нам удалось, заменив нуклеофильный галоген-анион на перхлорат-анион в случае 16a (R = Et), получить кристаллический перхлорат 17a (схема 2, табл. 3) – первый выделенный промежуточный продукт тион-тиольной перегруппировки эфиров тиокислот фосфора, протекающей при действии галоидных алкилов.

Физико-химические и спектральные характеристики соединений 12–15, 17 [7, 10]

Соединение	Т. пл., °С (растворитель)	ИК спектр (KBr), ν , см ⁻¹		Спектр ЯМР ³¹ P (в CH ₂ Cl ₂), δ , м. д.	Выход*, %
		P-S-CH ₂	P=O		
12a	Масло**	555	1212, 1232	83.0	90
12b	Масло**	543	1218, 1248	46.8	65
13a	102–103 (гексан)	555	1190	73.4	95
13b	77–78.5 (гексан)	548	1190	39.5	96
14a•0.4NaI	Масло**	555	1190	92.9 уш. с.	82
14b•0.5NaI	Масло**	553	1190	56.5 уш. с.	86
15a	Масло**	535	1200, 1230	76.4	83
17a	93–95 (MeCN–EtOAc)	565	—	138.8	27

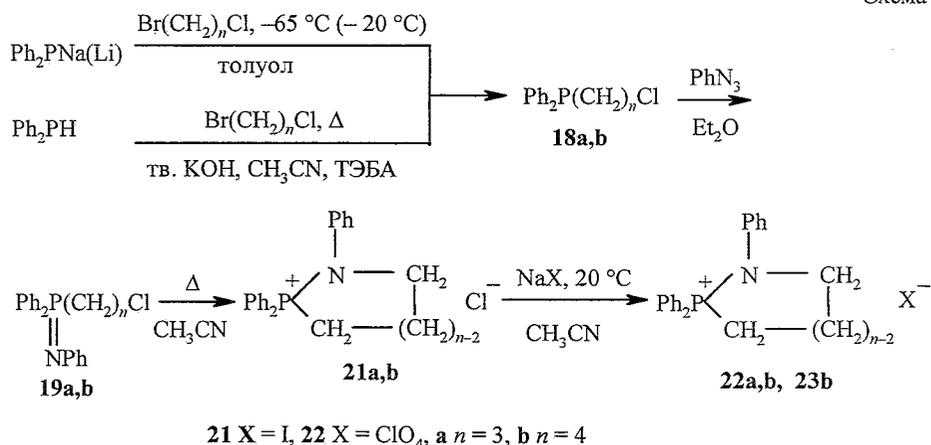
* По данным спектра ЯМР ³¹P реакционной смеси.

** Очищен колоночной хроматографией.

Далее метод внутримолекулярного P=E-алкилирования был распространен на ω -галогеналкиламещенные иминофосфорильные соединения. Известно, что группа P=N по относительной реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения значительно превосходит группу P=S. Поэтому можно было ожидать, что алкилирование иминофосфорильных соединений будет протекать в более мягких условиях. С целью синтеза ω -галогеналкиламещенных иминофосфорильных соединений при взаимодействии ω -хлоралкилдифенилфосфинов **18a,b** с фенилазидом синтезированы иминофосфораны **19a,b**.

Для получения фосфинов **18a, b** были использованы два способа: алкилирование Ph₂PNa(Li) α,ω -бромхлоралканами в толуоле (классический метод) [13–15] и алкилирование Ph₂PH α,ω -бромхлоралканами в условиях межфазного катализа (МФК) в двухфазной системе тв.КОН/CH₃CN в присутствии катализатора – триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБА). Последний способ значительно проще с экспериментальной точки зрения.

Схема 3



Фосфин **18b** получается с невысоким выходом, что объясняется его частичной циклизацией в условиях реакции, приводящей к 1,1-дифенилфосфоланийхлориду; последний гидролизуется в условиях МФК с образованием 1-оксо-1-фенилфосфола **20** (см. экспериментальную часть).

Взаимодействие фосфинов **18a,b** с фенилазидом в эфирном растворе, по данным спектров ЯМР ^{31}P реакционной смеси, протекает с высоким выходом иминофосфоранов **19a,b**. Однако выделить кристаллические, легко гидролизующиеся соединения **19a,b** удается со значительно более низкими выходами (ср. [16]). В первую очередь, это относится к иминофосфорану **19a**, в процессе выделения которого уже частично протекает внутримолекулярное P=N-алкилирование с образованием 1,2,2-трифенил-1,2λ⁴-азафосфоланийхлорида (**21a**). Состав и строение иминофосфоранов **19a,b** подтверждены данными элементного анализа, ИК спектров и спектров ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C (табл. 4, 5).

В ИК спектрах соединений в области 1300 см^{-1} присутствует интенсивная полоса поглощения валентных колебаний группы P=N. Химический сдвиг сигнала δ_{P} в спектрах ЯМР ^{31}P находится в области сигналов иминофосфоранов (около 0 м. д.) [11]. В спектрах ЯМР ^1H наряду с мультиплетными сигналами протонов групп CH_2 и фенильных протонов наблюдается характерный триплетный сигнал протонов группы $(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$ в области 3.0 м. д. с КССВ ~ 6 Гц.

Дальнейшие исследования показали, что иминофосфораны **19a,b** легко вступают в реакцию внутримолекулярного алкилирования с образованием

Таблица 4

Физико-химические характеристики соединений 19, 21–23

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %					Т. пл., °С (растворитель)	Выход, %
		С	Н	Hal	N	P		
19a	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ClNP}$	<u>71.20</u>	<u>6.17</u>	—	<u>3.84</u>	—	—*	15.0 (86)* ²
		71.28	5.98		3.96			
19b	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClNP}$	<u>71.81</u>	<u>6.35</u>	—	<u>3.70</u>	<u>8.42</u>	81–83 (гексан)	30.0 (87)* ²
		71.84	6.26		3.81	8.44		
21a * ³	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ClNP} \cdot \text{H}_2\text{O}$	<u>67.63</u>	<u>6.36</u>	—	<u>3.53</u>	—	—* ⁴	85 (70)* ⁵
		67.87	6.23		3.77			
21b	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClNP}$	<u>72.09</u>	<u>6.23</u>	<u>9.60</u>	<u>3.71</u>	<u>8.30</u>	226–230 (с разл.) (CH_2Cl_2 –EtOAc)	колич. (96)* ⁵
		71.84	6.26	9.66	3.81	8.44		
22a	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{INP}$	<u>57.00</u>	<u>4.97</u>	<u>29.15</u>	—	<u>6.86</u>	232–234 (с разл.) (CH_2Cl_2 –EtOAc)	92
		56.64	4.75	28.50		6.96		
22b	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{INP}$	<u>57.60</u>	<u>5.18</u>	<u>27.81</u>	—	<u>6.71</u>	191–193 (с разл.) (CH_2Cl_2 –EtOAc)	80
		57.53	5.05	27.63		6.74		
23b	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClNO}_4\text{P}$	<u>61.20</u>	<u>5.38</u>	<u>8.97</u>	<u>3.24</u>	<u>7.34</u>	213–215 (с разл.) (CH_2Cl_2 –EtOAc)	82
		61.19	5.37	8.21	3.22	7.17		

* Претерпевает циклизацию при определении т. пл.

*² По данным спектров ЯМР ^{31}P реакционной смеси.

*³ Кристаллизуется с молекулой H_2O .

*⁴ Разлагается при определении т. пл.

*⁵ Выход из фосфина **18**.

Спектральные характеристики соединений 19 (в C_6D_6) и 21–23 (в $CDCl_3$)

Соединение*	Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.	Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д., КССВ, J (Гц)**	Спектр ЯМР 1H , δ , м. д., КССВ, J (Гц)
19a	2.78		1.84–1.94 (2H, м, \underline{CH}_2CH_2P), 2.34–2.44 (2H, м, CH_2P), 3.08 (2H, т, $^3J_{HH} = 6.2$, \underline{CH}_2Cl), 6.87–7.78 (15H, м, $H_{аром}$)
19b	3.77	19.47 (\underline{CH}_2CH_2P , д, $^2J_{PC} = 3.2$), 27.17 (CH_2P , д, $^1J_{PC} = 69.5$), 33.33 (\underline{CH}_2CH_2Cl , д, $^3J_{PC} = 13.5$), 43.97 (CH_2Cl , уш.с)	1.41 (2H, д, т, $^3J_{HH} = 7.2$, \underline{CH}_2CH_2Cl), 1.55–1.66 (2H, м, \underline{CH}_2CH_2P), 2.06–2.15 (2H, м, CH_2P), 2.90 (2H, т, $^3J_{HH} = 6.8$, \underline{CH}_2Cl), 6.87–7.82 (15H, м, $H_{аром}$)
22a	54.6	21.68 (\underline{CH}_2CH_2P , с), 28.27 (CH_2P , д, $^1J_{PC} = 63.4$), 52.99 (CH_2N , д, $^2J_{PC} = 16.5$)	2.46 (2H, с, H_2O), 2.49–2.54 (2H, м, \underline{CH}_2CH_2P), 3.68 (2H, д, т, $^3J_{HH} = 7.2$, $^3J_{PH} = 7.2$, CH_2N), 4.32 (2H, д, т, $^3J_{HH} = 6.0$, $^2J_{PH} = 8.4$, CH_2P), 6.76–8.00 (15H, м, $H_{аром}$)
22b	42.5	19.44 (\underline{CH}_2CH_2P , с), 22.48 (CH_2P , д, $^1J_{PC} = 61.0$), 25.04 (\underline{CH}_2CH_2N , д, $^3J_{PC} = 5.4$), 54.11 (CH_2N , д, $^2J_{PC} = 1.7$)	2.11–2.28 (4H, м, $\underline{CH}_2CH_2CH_2P$), 3.37–3.45 (2H, м, CH_2N), 3.78–3.88 (2H, м, CH_2P), 6.93–7.85 (15H, м, $H_{аром}$)
23a	53.9	21.31 (\underline{CH}_2CH_2P , с), 28.45 (CH_2P , д, $^1J_{PC} = 64.5$), 52.87 (CH_2N , д, $^2J_{PC} = 16.5$)	2.66 (2H, м, \underline{CH}_2CH_2P), 3.64 (2H, д, т, $^3J_{HH} = 7.2$, $^3J_{PH} = 7.6$, CH_2N), 4.38 (2H, д, т, $^3J_{HH} = 6.4$, $^2J_{PH} = 8.4$, CH_2P), 6.89–8.04 (15H, м, $H_{аром}$)
23b	42.0	19.38 (\underline{CH}_2CH_2P , д, $^2J_{PC} = 7.1$), 23.06 (CH_2P , д, $^1J_{PC} = 61.9$), 25.07 (\underline{CH}_2CH_2N , д, $^3J_{PC} = 5.3$), 54.17 (CH_2N , уш.с)	2.13–2.32 (4H, м, $\underline{CH}_2CH_2CH_2P$), 3.23–3.31 (2H, м, CH_2N), 3.85–3.93 (2H, м, CH_2P), 7.04–7.84 (15H, м, $H_{аром}$)
24	41.7	19.38 (\underline{CH}_2CH_2P , д, $^2J_{PC} = 7.1$), 22.42 (CH_2P , д, $^1J_{PC} = 62.6$), 25.09 (\underline{CH}_2CH_2N , д, $^3J_{PC} = 4.3$), 54.16 (CH_2N , уш.с)	2.14–2.28 (4H, м, $\underline{CH}_2CH_2CH_2P$), 2.98–3.07 (2H, м, CH_2N), 3.91 (2H, д, т, $^3J_{HH} = 5.6$, $^3J_{PH} = 8.8$, CH_2P), 7.00–7.78 (15H, м, $H_{аром}$)

* ИК спектр (KBr): $\nu_{P-N} = 1346$ (19a) и 1340 см^{-1} (19b).

** Химические сдвиги атомов углерода фенильных колец не приведены.

с высокими выходами солей 1,2,2-трифенил-1,2λ⁴-азафосфолания **21a** и азафосфоринания **21b**. Скорость циклизации существенно зависит от длины алкиленовой цепи. Так, в бензоле иминофосфоран **19a** полностью превращается в хлорид **21a** при нагревании в течение 40 мин при 50 °С, в то время как иминофосфоран **19b** при кипячении в бензоле в течение 3 ч циклизуется только на 30%. В более полярном CH₃CN при 80 °С циклизация иминофосфорана **19b** завершается в течение 2 ч. С целью повышения выхода хлориды **21a, b** получали также непосредственно из фосфинов **18a, b** без выделения промежуточных иминофосфоранов **19a, b**. Выходы в этом случае составили 70 и 96 % в расчете на исходный фосфин. Установлено [7], что, в отличие от иминофосфоранов **19a, b**, фосфинсульфиды **2a, b** с ω-хлоралкильным заместителем у атома фосфора не вступают в реакцию внутримолекулярного алкилирования даже в жестких условиях.

Синтезированные соединения **21a, b** – высокоплавкие кристаллические вещества. Реакцией обмена аниона из хлоридов были получены иодиды **22a, b** и перхлорат **23b** (табл. 4). Строение соединений **21–23** подтверждено данными спектров ЯМР (¹H, ³¹P, ¹³C) (табл. 5). В спектрах ЯМР ³¹P солей 1,2-азафосфолания **21a, 22a** наблюдается смещение сигнала δ_p в слабое поле по сравнению с солями 1,2-азафосфоринания **21b, 22b** (Δδ 12 м. д.).

Строение иодидов **22a, b** было исследовано методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1, 2).

Основные геометрические параметры, за исключением эндоциклического угла N₍₁₎P₍₁₎C₍₄₎, фактически не зависят от размера цикла (табл. 6). 1,2-Азафосфолановый цикл характеризуется конформацией конверта с отклонением атома C₍₃₎ от плоскости C₍₁₎N₍₁₎P₍₁₎C₍₄₎ на 0,54 Å, а 1,2-азафосфоринановый – конформацией незначительно искаженного кресла. Связи при атоме азота в обеих структурах лежат в плоскости (сумма валентных углов при N₍₁₎ в среднем 359,6°). Взаимное расположение

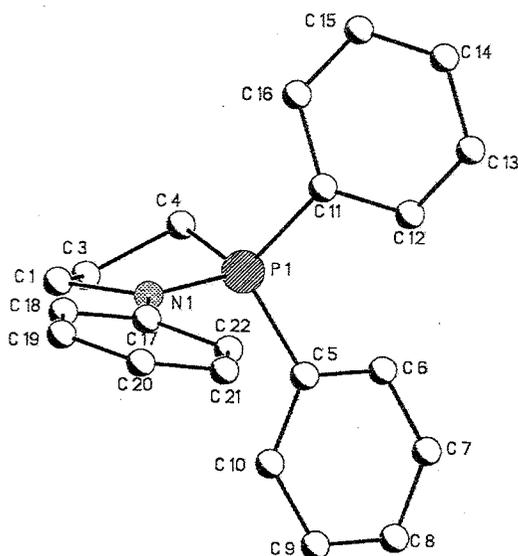


Рис. 1. Общий вид и нумерация атомов в катионе иодида **22a**

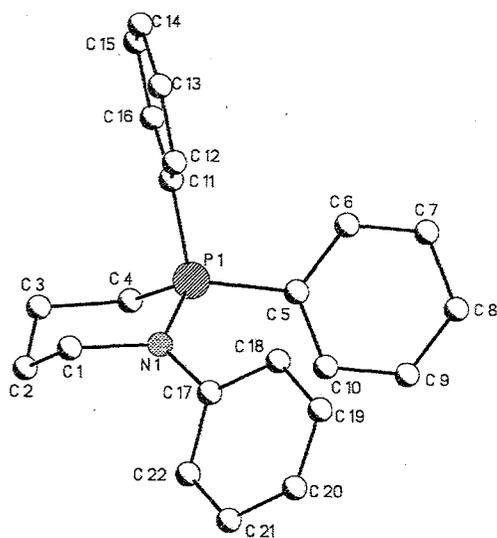


Рис. 2. Общий вид и нумерация атомов в катионе иодида **22b**

связи $N_{(1)}-P_{(1)}$ и фенильной группы при атоме азота в катионах **22a** и **22b** различается. Так, в **22a** торсионный угол $N_{(1)}-P_{(1)}-C_{(17)}-C_{(22)}$ равен 13° , тогда как в **22b** он составляет 45° , что, по-видимому, и обуславливает различия в длине $N_{(1)}-C_{(11)}$. Анионы иода в обеих структурах участвуют в образовании слабых контактов $S-H \cdots I$ (расстояния $H \cdots I$ в диапазоне $2.9-3.1 \text{ \AA}$).

В отличие от солей 1,2-тиафосфациклания **1,5** в растворах хлоридов и иодидов 1,2-азафосфациклания **21, 22** в различных растворителях, по данным спектров ЯМР ^{31}P , не обнаружено кольчато-цепной галогенотропной таутомерии. В этом случае из-за более высокой нуклеофильности атома азота группы $P=N$ равновесие полностью смещено в сторону циклического изомера.

Т а б л и ц а 6

Длины связей и валентные углы в соединениях **22a, b**

Связь	$d, \text{ \AA}$		Угол	$\omega, \text{ град.}$	
	22a*	22b		22a*	22b
$P_{(1)}-N_{(1)}$	1.644(4)	1.641(5)	$N_{(1)}-P_{(1)}-C_{(4)}$	96.8(2)	105.3(3)
$P_{(1)}-C_{(4)}$	1.788(5)	1.794(6)	$N_{(1)}-P_{(1)}-C_{(5)}$	111.3(2)	112.0(2)
$P_{(1)}-C_{(5)}$	1.787(5)	1.779(5)	$N_{(1)}-P_{(1)}-C_{(11)}$	113.3(2)	109.2(3)
$P_{(1)}-C_{(11)}$	1.796(4)	1.793(5)	$C_{(4)}-P_{(1)}-C_{(5)}$	110.9(3)	110.7(3)
$N_{(1)}-C_{(1)}$	1.492(6)	1.494(7)	$C_{(4)}-P_{(1)}-C_{(11)}$	112.5(2)	109.3(3)
$N_{(1)}-C_{(17)}$	1.421(6)	1.437(7)	$C_{(5)}-P_{(1)}-C_{(11)}$	111.3(2)	110.1(2)
			$P_{(1)}-N_{(1)}-C_{(17)}$	126.2(3)	127.7(4)
			$P_{(1)}-N_{(1)}-C_{(1)}$	112.0(3)	113.9(4)
			$C_{(1)}-N_{(1)}-C_{(17)}$	121.4(4)	118.4(4)

* Для соединения **22a** приведены средние значения для двух независимых молекул.

В заключение следует отметить, что метод внутримолекулярного P=E-алкилирования может быть использован также для синтеза 1,2-гетерофосфацикланов, содержащих различные функциональные заместители в цикле. Например, метод был успешно применен для синтеза 3-цианозамещенных 1,2-гетерофосфацикланов [17, 18].

Таблица 7

Основные кристаллографические параметры и характеристики уточнения соединений 22a и 22b

Параметр	C ₂₁ H ₂₁ INP (23a)	C ₂₂ H ₂₃ INP (23b)
M	445.26	459.28
F(000)	1776	460
μ (MoK α), см ⁻¹	17.33	16.83
d_{calc} , гсм ⁻³	1.522	1.523
Пространственная группа	P2 ₁ /c	P2 ₁
Дифрактометр	Siemens P3/PC	Smart 1K CCD
Тип сканирования	$\theta/2\theta$	ω с 0.3° шагом по ω и 10 с экспозицией каждого фрейма
T, К	298	110
a, Å	13.570(2)	8.1818(4)
b, Å	14.285(2)	10.3687(6)
c, Å	20.554(2)	12.1005(7)
β , град.	102.82(1)	102.755(1)
V, Å ³	3885.0(7)	1001.2(1)
Z	8	2
2 θ_{max} , град.	50	55
Измеренные отражения	6464	6860
Независимые отражения	6157 ($R_{int} = 0.0232$)	3576 ($R_{int} = 0.0235$)
WR2, рассчитанный по F ² по всем отражениям	0.0856	0.0932
R ₁ , рассчитанный по F по отражениям с I > 2	0.0378 (4554 отр.)	0.0376 (3335 отр.)
$\sigma(I)$		
GOF	0.989	1.020

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводили в атмосфере аргона с использованием абсолютных растворителей. ИК спектры сняты на приборе UR-20 (КВг). Спектры ЯМР записаны на приборах Bruker WP-200SY (рабочие частоты 200.13 (¹H) и 81.01 (³¹P) МГц) и Bruker AMX-400 (рабочие частоты 400.13 (¹H), 161.98 (³¹P) и 100.61 (¹³C) МГц); внутренний стандарт TMS (¹H, ¹³C), внешний стандарт 85% H₃PO₄ (³¹P).

Дифенил(3-хлорпропил)фосфин (18a). К раствору 1.50 г (8.0 ммоль) Ph₂PH, 1.88 г (12 ммоль) 1,3-бромхлорпропана и 0.20 г (0.9 ммоль) ТЭБА в 10 мл CH₃CN добавляют при 20 °С и интенсивном перемешивании 1.12 г (20 ммоль) порошкообразного KOH, реакционную смесь нагревают 1.5 ч при 70 °С, по охлаждению прибавляют 20 мл бензола и 20 мл ледяной воды, бензольный слой отделяют, промывают водой (2 × 10 мл), сушат Na₂SO₄. Бензол удаляют в вакууме, остаток экстрагируют кипящим гексаном,

выдерживают 1 сут в холодильнике. Гексановый раствор декантируют с кристаллического осадка, удаляют растворитель и избыток 1,3-бромхлорпропана в вакууме при нагревании и получают фосфин **18a** в виде густого масла. Выход 1.56 г (74%). Спектр ЯМР ^{31}P (гексан): -16.9 м. д. (лит. [13]: $\delta_{\text{P}} -17.5$ м. д.).

Дифенил(4-хлорбутил)фосфин (18b) получают аналогично **18a** из 2.0 г (11 ммоль) Ph_2PH , 3.77 г (22 ммоль) 1,4-бромхлорбутана, 1.50 г (26 ммоль) KOH и 0.24 г (1.1 ммоль) ТЭБА в 15 мл CH_3CN . Смесь нагревают 1.5 ч при 55–60 °С, затем обрабатывают, как в предыдущем опыте, при температуре не выше 40 °С. Получают 1.30 г (43%) соединения **18b** в виде густого масла. Спектр ЯМР ^{31}P (гексан): -16.4 м. д. (лит. [14]: $\delta_{\text{P}} -17.1$ м.д. (CHCl_3)).

Дифенил(3-хлорпропил)фенилиминофосфоран (19a). К раствору 1.56 г (5.9 ммоль) соединения **18a** в 10 мл эфира добавляют по каплям 0.78 г (6.5 ммоль) PhN_3 в 9 мл эфира, наблюдают выделение N_2 и разогревание реакционной смеси до 26 °С, перемешивают 1 ч при 20 °С и 1 ч при кипячении. Затем эфир удаляют, остаток выдерживают в вакууме (1 мм рт. ст.) при температуре не выше 40 °С, остаток экстрагируют горячим гексаном. Выпавший из гексанового раствора кристаллический осадок отфильтровывают и получают 0.31 г (15%) иминофосфорана **19a** (табл. 4, 5).

Дифенил(4-хлорбутил)фенилиминофосфоран (19b) получают аналогично соединению **19a** из 1.3 г (4.7 ммоль) фосфина **18b** и 0.8 г (6.7 ммоль) PhN_3 в эфире. Выход 0.5 г (30%) **19b** (табл. 4, 5).

1,2,2-Трифенил-1,2 λ^4 -азафосфоланийхлорид (21a). А. Синтез из иминофосфорана **19a**. Раствор 0.12 г (0.34 ммоль) соединения **19a** в 2 мл бензола нагревают при 50 °С в течение 40 мин, выпавший осадок отфильтровывают, промывают бензолом, выделяют 0.10 г (85%) хлорида **21a** (табл. 4, 5).

Б. Синтез из фосфина **18a**. К раствору 1.41 г (5.4 ммоль) соединения **18a** в 10 мл бензола добавляют по каплям при перемешивании 0.76 г (6.4 ммоль) PhN_3 в 5 мл бензола, реакционную смесь выдерживают 1 ч при 20 °С, затем 40 мин при 50 °С, далее обрабатывают как в способе А. Выход 1.34 г (70%).

1,2,2-Трифенил-1,2 λ^4 -азафосфоринанийхлорид (21b). А. Синтез из иминофосфорана **19b**. Раствор 0.30 г (0.82 ммоль) соединения **19b** в 8 мл CH_3CN нагревают при кипении 2 ч, растворитель удаляют в вакууме, к остатку добавляют 10 мл бензола, кипятят 10 мин, выпавший осадок отфильтровывают, промывают бензолом; получают 0.30 г хлорида **21b** (выход колич.) (табл. 4, 5).

Б. Синтез из фосфина **18b**. К раствору 1.41 г (5.4 ммоль) соединения **18b** в 5 мл эфира при 20 °С добавляют 0.50 г (4.0 ммоль) PhN_3 в 5 мл эфира, реакционную смесь кипятят 1 ч, затем добавляют 10 мл CH_3CN и кипятят 2.5 ч. Далее обрабатывают как в способе А. Выход 0.95 г (96%).

1,2,2-Трифенил-1,2 λ^4 -азафосфоланийиодид (22a). К раствору 0.20 г (0.56 ммоль) хлорида **21a** в 2 мл CH_3CN добавляют при 20 °С раствор 0.13 г (0.87 ммоль) NaI в 2 мл CH_3CN ; через 1 сут осадок NaCl отфильтровывают, удаляют растворитель в вакууме, остаток растворяют при нагревании в CHCl_3 , отфильтровывают избыток NaI , после удаления растворителя кристаллизуют из CH_2Cl_2 - EtOAc . Выход 0.26 г (92%) (табл. 4, 5).

1,2,2-Трифенил-1,2 λ^4 -азафосфоринанийиодид (22b) получают аналогично соединению **22a** из 0.12 г (0.33 ммоль) хлорида **21b** и 0.15 г (1.0 ммоль) NaI в 7 мл CH_3CN . Выход 0.12 г (80%) (табл. 4, 5).

1,2,2-Трифенил-1,2 λ^4 -азафосфоринанийперхлорат (23b) получают аналогично соединению **23a** из 0.20 г (0.54 ммоль) хлорида **21b** и 0.20 г (1.63 ммоль) NaClO_4 в 15 мл CH_3CN . Выход 0.19 г (82%) (табл. 4, 5).

1-Оксо-1-фенилфосфан (20). Водный раствор, полученный при синтезе фосфина **18b** (см. выше), упаривают досуха в вакууме, остаток экстрагируют бензолом, после удаления бензола получают 0.4 г воскообразного продукта **20**. ИК спектр (CHCl_3): $\nu_{\text{P=O}}$ 1175 cm^{-1} (лит. [19]: $\nu_{\text{P=O}}$ 1180 cm^{-1}). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 60.8 м. д. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.77–2.15 (8H, м, $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{P}$); 7.35–7.68 (5H, м, C_6H_5) (лит. [20]: спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.95, (8H, м), 7.71 (5H, м).

Рентгеноструктурные исследования. Основные кристаллографические данные и характеристики уточнения соединений **22a** и **22b** приведены в табл. 7. Учет поглощения проводили на основе азимутального сканирования (**22a**) и эмпирически по эквивалентам (**22b**). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропном полноматричном приближении по F^2 . Атомы водорода выявлены в разностных синтезах электронной плотности и включены в окончательное уточнение в изотропном

приближении. Абсолютную конфигурацию структуры **22b** определяли на основе параметра Флака (0.02(3)). Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS. Ver. 5.0 на персональном компьютере.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 99-03-33014а, 00-15-97386).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. G. Hewitt, G. L. Newland, *Austral. J. Chem.*, **30**, 579 (1977).
2. T. Sakai, T. Kodama, T. Fujimoto, K. Ohta, I. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **59**, 7144 (1994).
3. A. Chaudhry, M. J. P. Harger, Ph. Shaff, A. Thomson, *Chem. Commun.*, 83 (1995).
4. H. Y. Kleiner, *Lieb. Ann.*, H.2, 324 (1980).
5. M. Aladzheva, O. V. Bykhovskaya, D. I. Lobanov, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, T. A. Mastryukova, M. I. Kabachnik, *Mendeleev Commun.*, 48 (1996).
6. D. I. Lobanov, I. M. Aladzheva, O. V. Bykhovskaya, P. V. Petrovskii, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, T. A. Mastryukova, M. I. Kabachnik, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **128**, 165 (1997).
7. И. М. Аладжева, О. В. Быховская, Д. И. Лобанов, П. В. Петровский, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин, Т. А. Мاستрюкова, М. И. Кабачник, *ЖОХ*, **68**, 1421 (1998).
8. И. М. Аладжева, И. В. Леонтьева, Д. И. Лобанов, О. В. Быховская, П. В. Петровский, К. А. Лысенко, Т. А. Мастрюкова, М. И. Кабачник, *ЖОХ*, **68**, 1417 (1998).
9. Т. А. Мастрюкова, И. М. Аладжева, Д. И. Лобанов, О. В. Быховская, П. В. Petrovskii, K. A. Lyssenko, M. I. Kabachnik, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **144-146**, 569 (1999).
10. О. В. Быховская, И. М. Аладжева, Д. И. Лобанов, П. В. Петровский, К. А. Лысенко, Т. А. Мастрюкова, *ЖОХ*, **71**, 393 (2001).
11. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, John Wiley & Sons, N. Y., 1967, **5**, Ch. 4.
12. R. E. Valters, W. Flitsch, *Ring-Chain Tautomerism*, Plenum Press, N. Y., 1985, 271.
13. S. O. Grim, R. C. Barth, *J. Organomet. Chem.*, **94**, 327 (1975).
14. E. Lindner, G. Funk, S. Hoehne, *Chem. Ber.*, **114**, 2465 (1981).
15. E. Renoud, R. B. Russell, S. Fortier, S. J. Broun, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, **419**, 403 (1991).
16. C. G. Stuckwisch, *J. Org. Chem.*, **41**, 1173 (1976).
17. L. Odinets, N. M. Vinogradova, O. I. Artyushin, P. V. Petrovskii, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, T. A. Mastryukova, *Mendeleev Commun.*, 158 (1999).
18. L. Odinets, N. M. Vinogradova, K. A. Lyssenko, P. V. Petrovskii, T. A. Mastryukova, *Heteroatom Chem.*, **11**, 163 (2000).
19. J. H. Davies, J. D. Downer, P. Kirby, *J. Chem. Soc.*, C, 245 (1966)
20. R. B. Wetzel, G. L. Kenyon, *J. Org. Chem.*, **39**, 1531 (1974).

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 119991
e-mail: fos@ineos.ac.ru

Поступило в редакцию 08.06.2001