

*Посвящается академику В. И. Минкину
в связи с его 70-летием*

**Н. И. Иванова, Л. В. Байкалова, Н. А. Коновалова, И. А. Зырянова,
А. И. Албанов, Л. М. Синеговская, В. А. Кухарева, А. А. Татарина,
Н. Д. Авсеенко, Б. Г. Сухов, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов**

АТОМ-ЭКОНОМНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ИМИДАЗОЛОВ И БЕНЗИМИДАЗОЛОВ С ТИОФОСФОРИЛЬНЫМИ И ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Нуклеофильное присоединение вторичных фосфинсульфидов к альдегидам азольного ряда протекает в некаталитических условиях в ТГФ при комнатной температуре и позволяет получать с высоким выходом имидазолы и бензимидазолы с тиофосфорильными и гидроксильными группами – перспективные строительные блоки для органического синтеза и полидентные лиганды для металлокомплексов.

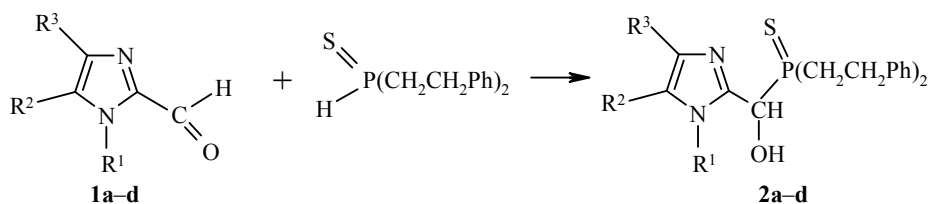
Ключевые слова: бис(2-фенилэтил)фосфинсульфид, 2-[бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-этил(винил)имидазолы, гидрохлориды 2-[бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-этил(винил)имидазолов, 1-органил-2-формилимидазолы, 1-органил-2-формилбензимидазолы, гидротиофосфорилирование.

Реакция доступных альдегидов азольного ряда [1] с РН-кислотами впервые была реализована на примере вторичных фосфиноксидов, которые в мягких условиях присоединяются к 1-органил-2-формилимидазолам и -бензимидазолам, давая практически с количественным выходом 2-(диорганилфосфорилгидроксиметил)-1-органилимидазолы [2–4]. Последние легко образуют биомиметические комплексы с солями переходных металлов [5, 6].

В настоящей работе с целью изучения закономерностей процессов взаимодействия функциональных альдегидов с РН-кислотами, а также для разработки удобного общего подхода к синтезу новых хиральных азолов с гидроксильными и фосфорсодержащими группами осуществлена и исследована реакция 1-органил-2-формилимидазолов **1a,b** и -бензимидазолов **1c,d** с бис(2-фенилэтил)фосфинсульфидом, легко получаемым из доступного бис(2-фенилэтил)фосфина [7] и элементной серы.

Сведения о взаимодействии альдегидов с вторичными фосфинсульфидами ограничиваются работами о присоединении диалкил- и диарилфосфинсульфидов к алифатическим и ароматическим альдегидам в присутствии оснований [8, 9], а также к формальдегиду и хлоралю в некаталитических условиях [8, 10].

Оказалось, что гидротиофосфорилирование альдегидов **1a–d** бис(2-фенилэтил)фосфинсульфидом легко протекает при комнатной температуре в среде ТГФ с образованием 2-[бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-этил(винил)имидазолов и -бензимидазолов **2a–d**, выход которых 65–82%.



1, 2 **a** $R^1 = \text{Et}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, **b** $R^1 = \text{Vin}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$; **c** $R^1 = \text{Et}$, $R^2 = R^3 = (\text{CH})_4$;
d $R^1 = \text{Vin}$, $R^2 + R^3 = (\text{CH})_4$

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **2a-d** наиболее характеристичными являются сигналы группы CH фрагмента $\text{OSHP}=\text{S}$, причем викальная $\text{KCCB } ^{31}\text{P}-\text{C}-^1\text{H}$ в α -гидроксифосфинсульфидах мала [10], поэтому не всегда наблюдается расщепление резонансного сигнала протона – присутствуют узкий синглет при 4.9–5.2 м. д., а также уширенный синглет протона гидроксильной группы в области 4.5–5.8 м. д. (ЯМР ^1H) и дублет при ~68 м. д. ($^1J_{\text{PC}} \sim 58$ Гц) (ЯМР ^{13}C). Неэквивалентность сигналов двух фенилэтильных групп в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C для тиофосфорилазолов **2a-d** обусловлена наличием хирального атома углерода в фрагменте $\text{OSHP}=\text{S}$. Резонанс протонов каждой из групп CH_2 от двух фенилэтильных фрагментов $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})$ в спектре ЯМР ^1H дает четыре мультиплета, два из которых налагаются (сильнопольные мультиплеты для протонов CH_2P и слабопольные – для протонов CH_2Ph), что подтверждено C–H-корреляционной спектроскопией. В бензимидазольном производном **2c** разность химических сдвигов двух анизотропных протонов группы NCH_2CH_3 значительно больше, чем в имидазольном производном **2a**, поэтому резонанс этих протонов для **2c** проявляется двумя дублетами квартетов.

Валентным колебаниям ассоциированной группы OH в ИК спектрах тиофосфорилазолов **2a-d** (KBr, вазелиновое масло) отвечает полоса поглощения в интервале 3130–3150 cm^{-1} . В спектрах их растворов в малополярном CCl_4 ($c \sim 10^{-1}-10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) наблюдается интенсивная полоса ν_{OH} при 3420–3442 cm^{-1} . Однако при сильном разбавлении (до 10^{-4} моль·л $^{-1}$) в CHCl_3 и CH_2Cl_2 эта полоса исчезает, что указывает на ее принадлежность колебаниям групп OH , участвующих в прочной межмолекулярной водородной связи, скорее всего, $\text{OH}\dots\text{N}$.

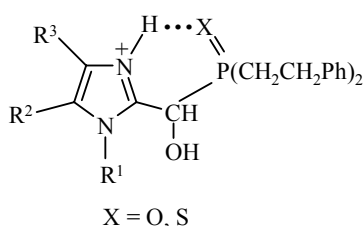
Исчезновение указанной полосы сопровождается появлением в ИК спектрах растворов соединений **2a-d** полосы свободных групп OH (3607 cm^{-1}) и полосы ν_{OH} при ~3530 cm^{-1} , характеризующей, по-видимому, внутримолекулярную связь $\text{OH}\dots\text{S}$.

Для оценки электронодонорной способности соединений **2a-c** были определены их константы ионизации методом потенциометрического титрования хлорной кислотой в ацетонитриле, а также константы ионизации некоторых их кислородных аналогов – 2-[бис(2-фенилэтил)фосфорилгидроксиметил]-1-этилимидазола (**3a**) и 2-[бис(2-фенилэтил)фосфорилгидроксиметил]-1-винилимидазола (**3b**).

Значения pK_a тиофосфорилазолов **2a–c** и фосфорилазолов **3a,b** (в ацетонитриле)

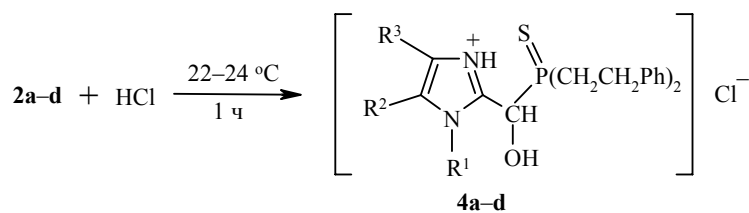
Соединение	pK_a
2a	13.21
2b	11.95
2c	11.63
3a	15.41
3b	14.56

Полученные данные свидетельствуют о том, что азолы с тиофосфорильными функциями **2a–c**, как и их аналоги с фосфиноксидными фрагментами **3a,b**, в среде ацетонитрила являются "однокислотными" основаниями с центром протонирования по атому N-3 азольного цикла [11]. Повышенная основность (на ~ 2 ед. pK_a) фосфорилазолов **3a,b** по сравнению с тиофосфорилазолами **2a–c**, возможно, связана с большей стабилизацией катиона, образующегося при титровании фосфорилазолов **3a,b** хлорной кислотой за счет внутримолекулярной водородной связи с более электроотрицательным атомом кислорода, чем атом серы в соответствующих тиофосфорилазолах **2a–c**.



Отметим, что вторичные фосфинсульфиды менее активны в реакциях с альдегидами азольного ряда, чем их кислородные аналоги. Так, гидрофосфорилирование формилимидазола **1a** бис(2-фенилэтил)фосфиноксидом количественно протекает за 1 ч [3], тогда как для полного завершения реакции этого альдегида с бис(2-фенилэтил)фосфинсульфидом требуется 24 ч. Эти данные согласуются с известными [10] о меньшей реакционной способности диметилфосфинсульфида по сравнению с диметилфосфиноксидом в реакциях с карбонильными соединениями.

Функциональные тиофосфорилимидазолы **2a,b** и -бензимидазолы **2c,d** легко взаимодействуют с газообразным хлористым водородом (диэтиловый эфир, комнатная температура), образуя соответствующие устойчивые гидрохлориды **4a–d** состава 1 : 1 с выходом до 99%.



Сравнительный анализ спектров ЯМР ^1H исходных соединений **2a-d** и синтезированных на их основе солей **4a-d** показывает наличие слабopольного сдвига сигналов протонов в радикале R^1 : до δ 0.40 м. д. для протонов CH_2 этильного заместителя и до δ 0.57 м. д. – для протонов $=\text{CH}_2$ винильного фрагмента. Эти данные, а также значительный слабopольный сдвиг сигнала протона группы (S)PCHO (до δ 0.72 м. д.) свидетельствуют о протонировании атома N-3 имидазольного кольца, подобно тому, как это наблюдалось для гидрохлоридов, полученных на основе функционально замещенных 1-винил(этил)имидазолов [12].

Данные ИК спектров гидрохлоридов **4a-d** (KBr, вазелиновое масло), а именно, наличие широкой интенсивной полосы валентных колебаний аммонийного катиона ^+NH в области $2400-3100 \text{ cm}^{-1}$ и высокочастотное смещение полос поглощения гетерокольца ($1523 \rightarrow 1581$, $1496 \rightarrow 1518 \text{ cm}^{-1}$), также свидетельствуют о том, что реакция тиофосфорилазолов **2a-d** с HCl протекает с участием только атома азота "пиридинового" типа азольного цикла.

В ИК спектрах гидрохлоридов **4a-d** наблюдается низкочастотный сдвиг дублетной полосы поглощения, характеризующей валентные колебания фрагмента $\text{S}=\text{P}$ [13], участвующего в связях Н: 556, 566 (**2a**), 550, 556 (**4a**); 558, 568 (**2b**), 550, 556 (**4b**); 550, 568 (**2c**), 547, 557 (**4c**); 540, 565 (**2d**), 539, 560 (**4d**). Кроме того, в спектрах гидрохлоридов **4a-d** присутствует малоинтенсивная широкая полоса поглощения ассоцииро-ванных групп OH с двумя максимумами при ~ 3450 и $\sim 3530 \text{ cm}^{-1}$. В растворах CHCl_3 при сильном разбавлении дублет исчезает и появляется полоса свободной группы OH с частотой $\sim 3610 \text{ cm}^{-1}$. Эти данные свидетельствуют, что исследуемые гидрохлориды **4** образуют самоассоциаты посредством межмолекулярных водородных связей с участием гетероатомов серы и хлора ($\text{NH}\dots\text{Cl}$ и $\text{OH}\dots\text{S}$).

Таким образом, гидротииофосфорилирование альдегидов азольного ряда является простым атом-экономным методом синтеза новых полифункциональных хиральных гетероциклических соединений – высокореакционно-способных строительных блоков для органического синтеза, предшественников оптически активных амфифильных лигандов для энантиоселективных процессов, а также удобных моделей для решения фундаментальных вопросов координационной химии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P получены на спектрометре Bruker DPX 400 (400, 101 и 368

161 МГц соответственно), внутренний стандарт ГМДС (ЯМР ^1H) и дейтерохлороформ (ЯМР ^{13}C), внешний – 85% H_3PO_4 (ЯМР ^{31}P). ИК спектры записаны на спектрометре Bruker IFS 25 в таблетках КВг и вазелиновом масле.

Значения $\text{p}K_a$ определены потенциометрическим титрованием в абсолютном ацетонитриле с точностью до ± 0.03 по методу, описанному в работе [14], стандартное основание – дифенилгуанидин, его $\text{p}K_a = 17.90$ [15]. Титрование осуществлено при 20 °С на универсальном иономере ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Титрант – 0.1 н. HClO_4 .

Синтез 2-[бис(2-фенилэтил)фосфорилгидроксиметил]-1-этилимидазола (**3a**) из бис(2-фенилэтил)фосфиноксида и 1-этил-2-формилимидазола описан в [3], 2-[бис(2-фенилэтил)фосфорилгидроксиметил]-1-винилимидазол (**3b**) получен аналогично из бис(2-фенилэтил)фосфиноксида и 1-винил-2-формилимидазола.

Получение 2-[бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-этил(винил)имидазолов и -бензимидазолов (2a–d) (общая методика). Смесь 1.6 ммоль одного из альдегидов **1a–d** и 1.5 ммоль бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида в 9 мл ТГФ продувают аргоном и перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. Растворитель упаривают в вакууме, вязкий остаток выдерживают в течение 72–80 ч при комнатной температуре для кристаллизации, затем промывают небольшими порциями этанола (1 мл \times 7), перекристаллизовывают из гексана. Получают порошки от светло-желтого до светло-коричневого цвета, растворимые в хлороформе, ацетоне, ДМСО.

2-[Бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-этилимидазол (2a), выход 80%, т. пл. 127–128 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.38 (3H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, CH_3); 2.14, 2.34, 2.52 (4H, м, CH_2P); 2.53, 2.74, 2.98 (4H, м, PhCH_2); 4.13, 4.19 (2H, кв, кв, $^2J_{\text{AB}} = 13.9$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, NCH_2); 4.94 (1H, с, PCH); 6.93, 6.98 (2H, оба с, H-4, H-5); 7.13–7.25 (10H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 15.90 (CH_3); 27.91 (д, $^1J_{\text{PC}} = 45.4$, CH_2P); 28.20 (д, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$, PhCH_2); 28.01 (д, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$, CH_2Ph); 30.47 (д, $^1J_{\text{PC}} = 45.4$, CH_2P); 42.13 (NCH_2); 67.89 (д, $^1J_{\text{PC}} = 58.7$, PCH); 120.42 (C-5), 126.25, 126.42 (C-*p*), 127.69 (C-4), 128.31, 128.47, 128.53, 128.56 (C-*m*, C-*o*), 141.01 (д, $^3J_{\text{PC}} = 14.9$, C_{ipso}), 140.14 (д, $^3J_{\text{PC}} = 14.9$, C_{ipso}), 142.79 (C-2). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ , м. д.: 57.01. ИК спектр (КВг и вазелиновое масло, cm^{-1}): 3150 (ν_{OH}); 3134, 3107, 3060, 3024 (ν_{CH} фенильного, имидазольного колец); 2976, 2930, 2907, 2840 ($\nu_{\text{C-H}}$); 1600, 1581, 1523, 1496, 1487, 1452 ($\nu_{\text{C=C, C=N}}$ фенильного, имидазольного колец); 1073 (δ_{COH}); 566, 556 ($\nu_{\text{P=S}}$). Найдено, %: С 65.99; Н 6.88; N 7.08; P 7.84; S 8.21. $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{OPS}$. Вычислено, %: С 66.31; Н 6.83; N 7.03; P 7.77; S 8.05.

2-[Бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-винилимидазол (2b), выход 63%, т. пл. 118–119 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.16, 2.36, 2.51 (4H, м, CH_2P); 2.65, 2.79, 2.98 (4H, м, PhCH_2); 4.57 (1H, уш. с, OH); 4.95 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$, $=\text{CH}_2$, *цис*); 4.97 (1H, с, PCH); 5.23 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 15.7$, $=\text{CH}_2$, *транс*); 7.02 (1H, с, H-5); 7.22 (1H, с, H-4); 7.11–7.29 (10H, м, Ph); 7.39 (1H, д, д, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$, $^3J_{\text{HH}} = 15.7$, $=\text{CH}$, *цис*, *транс*). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 28.25 (д, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$, PhCH_2); 28.19 (д, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$, PhCH_2); 28.57 (д, $^1J_{\text{PC}} = 45.0$, CH_2P); 30.53 (д, $^1J_{\text{PC}} = 45.0$, CH_2P); 67.85 (д, $^1J_{\text{PC}} = 57.0$, PCH); 103.59 ($=\text{CH}_2$); 117.74 (C-5); 126.47, 126.56 (C-*p*), 128.39, 128.34 (C-4), 128.53, 128.61, 128.68 (C-*m*, C-*o*), 130.16 ($=\text{CH}$), 140.78 (д, $^3J_{\text{PC}} = 14.1$, C_{ipso}), 141.64 (д, $^3J_{\text{PC}} = 14.1$, C_{ipso}), 142.87 (C-2). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ , м. д.: 59.40. ИК спектр (КВг и вазелиновое масло, cm^{-1}): 3150 (ν_{OH}); 3140, 3106, 3085, 3058, 3021 (ν_{CH_2} , ν_{CH} фенильного, имидазольного колец); 2943, 2907, 2843 ($\nu_{\text{C-H}}$); 1641 ($\nu_{\text{C=C}}$ винильной группы); 1601, 1582, 1524, 1496, 1483, 1452 ($\nu_{\text{C=C, C=N}}$ фенильного, имидазольного колец); 1079 (δ_{COH}); 568, 558 ($\nu_{\text{P=S}}$). Найдено, %: С 67.04; Н 6.49; N 7.17; P 7.61; S 8.21. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{OPS}$. Вычислено, %: С 66.64; Н 6.36; N 7.07; P 7.81; S 8.08.

2-[Бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-этилбензимидазол (2c), выход 82%, т. пл. 131–132 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.24 (3H, т, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$), 2.22, 2.46, 2.56 (4H, м, CH_2P), 2.67, 2.77, 3.09 (4H, м, PhCH_2), 4.19 (1H, д, кв, NCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^2J_{\text{AB}} = 13.9$), 4.58 (1H, д, кв, NCH_2), 5.08 (1H, д, $^2J_{\text{PH}} = 4.2$, PCH), 5.73 (1H, уш. с, OH), 7.09–7.33 (13H, м, H-7, H-8, H-9, Ph), 7.67 (H-6, д, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 14.62 (CH_3), 28.14 (д, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$, PhCH_2), 28.17 (д, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$, PhCH_2), 28.10 ($^1J_{\text{PC}} = 45.0$, CH_2P), 30.40 (д, $^1J_{\text{PC}} = 45.0$, CH_2P), 40.08 (NCH_2), 68.14 (д, $^1J_{\text{PC}} = 57.0$, PCH), 110.25 (C-6), 119.31 (C-9), 122.57 (C-7), 123.17 (C-8), 126.25, 126.49 (C-*p*), 128.32, 128.46, 128.60, 128.62 (C-*m*, C-*o*), 135.09 (C-5), 140.66 (д, $^3J_{\text{PC}} = 13.8$, C_{ipso}), 140.90 (д, $^3J_{\text{PC}} = 13.8$, C_{ipso}), 141.71 (C-4), 149.57 (C-2). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ , м. д.: 58.83. ИК спектр (КВг и вазелиновое масло, cm^{-1}): 3100 (ν_{OH}); 3103, 3082, 3061, 3025

($\nu_{\text{C-H}}$ фенильного, бензимидазольного колец); 2982, 2900, 2870, 2849 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1602, 1496, 1454 ($\nu_{\text{C=C}}$, $\nu_{\text{C=N}}$ фенильного, бензимидазольного колец); 1073 ($\delta_{\text{C=O}}$); 568, 550 ($\nu_{\text{P=S}}$). Найдено, %: С 69.87; Н 6.62; N 6.68; Р 6.81; S 7.04. $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{OPS}$. Вычислено, %: С 69.62; Н 6.52; N 6.25; Р 6.91; S 7.13.

2-[Бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-винилбензимидазол (2d), выход 65%, т. пл. 97–98 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.24, 2.46, 2.64 (4H, м, CH_2P), 2.69, 2.79, 3.04 (4H, м, PhCH_2), 4.70 (1H, уш. с, OH), 5.16 (1H, с, PCH), 5.33 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$, $=\text{CH}_2$, *цис*), 5.53 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 15.6$, $=\text{CH}_2$, *транс*), 7.10–7.35 (12H, м, H-7, H-8, Ph), 7.46 (1H, д, $=\text{CH}$), 7.56 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, H-9), 7.69 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 28.08 (д, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$, PhCH_2), 27.95 (д, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$, PhCH_2), 28.31 (д, $^1J_{\text{PC}} = 45.0$, CH_2P), 30.45 (д, $^1J_{\text{PC}} = 45.0$, CH_2P), 67.79 (д, $^1J_{\text{PC}} = 55.8$, PCH), 109.74 ($=\text{CH}_2$), 111.68 (C-6), 119.62 (C-9), 123.24 (C-7), 123.98 (C-8), 126.23, 126.37 (C-*p*), 128.19, 128.35 (C-*o*), 128.37, 128.49 (C-*m*), 129.79 ($=\text{CH}$), 134.23 (C-5), 140.45 (д, $^3J_{\text{PC}} = 13.7$, C_{ipso}), 140.59 (д, $^3J_{\text{PC}} = 13.7$, C_{ipso}), 141.91 (C-4), 149.40 (C-2). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ , м. д.: 59.23. ИК спектр (KBr и вазелиновое масло, cm^{-1}): 3100 (ν_{OH}); 3085, 3057, 3025 ($\nu_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{C=C}}$ фенильного, имидазольного колец); 2946, 2927, 2900, 2864 ($\nu_{\text{C-H}}$); 1641 ($\nu_{\text{C=C}}$ винильной группы); 1602, 1582, 1497, 1483, 1454 ($\nu_{\text{C=C}}$, $\nu_{\text{C=N}}$ фенильного, бензимидазольного колец); 1074 ($\delta_{\text{C=O}}$); 555, 540 ($\nu_{\text{P=S}}$). Найдено, %: С 69.83; Н 6.81; N 6.24; Р 6.83; S 7.06. $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{OPS}$. Вычислено, %: С 69.93; Н 6.09; N 6.27; Р 6.94; S 7.19.

Получение гидрохлоридов 2-[бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-этил(винил)имидазолов и -бензимидазолов (4a–d) (общая методика). Смесь 0.5 ммоль одного из тиофосфорилазолов **2a–d** и 25 мл абсолютного эфира насыщают сухим газообразным хлористым водородом и при комнатной температуре перемешивают в течение 1 ч, непрерывно пропуская через реакционную смесь сухой HCl. Гидрохлориды **4a,b** выделяют растиранием получившегося масла в свежей порции абсолютного эфира (25 мл \times 3) до образования порошка, сушат в вакууме. Гидрохлориды **4c,d** отделяют фильтрованием сразу, сушат в вакууме.

Гидрохлорид 2-[бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-этилимидазола (4a), выход 81%, т. пл. 106–109 °С. Найдено, %: С 60.32; Н 6.46; Cl 8.31; N 6.55; Р 6.91; S 7.74. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{OPS}$. Вычислено, %: С 60.76; Н 6.44; Cl 8.17; N 6.44; Р 7.13; S 7.36.

Гидрохлорид 2-[бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-винилимидазола (4b), выход 93%, т. пл. 124–126 °С. Найдено, %: С 60.79; Н 5.80; Cl 8.23; N 6.51; Р 6.96; S 7.63. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{OPS}$. Вычислено, %: С 61.04; Н 6.01; Cl 8.21; N 6.47; Р 7.17; S 7.40.

Гидрохлорид 2-[бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-этилбензимидазола (4c), выход 99%, т. пл. 157–159 °С. Найдено, %: С 64.39; Н 6.09; Cl 7.45; N 5.89; Р 6.07; S 7.01. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{OPS}$. Вычислено, %: С 64.40; Н 6.19; Cl 7.33; N 5.78; Р 6.40; S 6.60.

Гидрохлорид 2-[бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-винилбензимидазола (4d), выход 94%, т. пл. 120–122 °С. Найдено, %: С 64.55; Н 6.02; Cl 7.71; N 5.88; Р 5.99; S 6.25. $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{OPS}$. Вычислено, %: С 64.66; Н 5.80; Cl 7.36; N 5.80; Р 6.42; S 6.63.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президентом Российской Федерации ведущих научных школ (грант № НШ-2241.2003.3), а также в рамках Программы фундаментальных исследований РАН 2004 г. (государственный контракт № 21-3 от 01.04.2004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. В. Байкалова, Е. С. Домнина, Н. Н. Чипанина, А. В. Афонин, А. М. Шулунова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 971 (1999).
2. А. М. Реуцкая, Н. И. Иванова, Л. В. Байкалова, И. А. Зырянова, С. Н. Арбузова, А. В. Гусаров, Б. А. Трофимов, в кн. *Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов. Тез. Междунар. конф.*, Москва, 2001, с. 250.
3. Н. К. Гусарова, С. Н. Арбузова, А. М. Реуцкая, Н. И. Иванова, Л. В. Байкалова, Л. М. Синеговская, Н. Н. Чипанина, А. В. Афонин, И. А. Зырянова, *ХТС*, 71 (2002).

4. Н. Н. Чипанина, Л. В. Байкалова, Л. М. Синеговская, Л. В. Каницкая, С. В. Федоров, И. А. Зырянова, Н. И. Иванова, А. М. Реуцкая, М. П. Тиунов, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, *ЖОХ*, **74**, 591 (2004).
5. А. М. Реуцкая, Автореф. дис. канд. хим. наук, Иркутск, 2001.
6. Л. В. Байкалова, И. А. Зырянова, Н. Н. Чипанина, Л. М. Синеговская, Н. И. Иванова, Т. В. Мамасева, Н. К. Гусарова, А. В. Афонин, Б. А. Трофимов, *ЖОХ*, **75**, 226 (2005).
7. В. А. Trofimov, L. Brandsma, S. N. Arbuzova, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7647 (1994).
8. G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley Intersci., New York, **4**, 1972.
9. T. Emoto, H. Gomi, M. Yoshifuji, R. Okazaki, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2449 (1974).
10. M. Well, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulphur and Silicon*, **72**, 171 (1992).
11. Л. В. Байкалова, Е. С. Домнина, Т. В. Кашик, Г. А. Гаврилова, В. А. Кухарева, А. В. Афонин, Т. В. Мамасева, *ЖОХ*, **68**, 842 (1998).
12. Л. В. Байкалова, Автореф. дис. докт. хим. наук, Иркутск, 2001.
13. Р. Р. Шагидуллин, А. В. Чернова, В. С. Виноградова, Ф. С. Мухаметов, *Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений*, Наука, Москва, 1984.
14. Т. В. Кашик, Б. В. Прокопьев, Г. В. Рассолова, С. М. Пономарева, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1960 (1971).
15. J. F. Coetzee, Y. R. Padmanabhan, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5005 (1965).

Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского, Иркутск 664033,
Россия
e-mail: n_iva@irioch.irk.ru

Поступило в редакцию 30.09.2004