

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ГИДРОТИОФОСФОРИЛИРОВАНИЯ 3-ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА

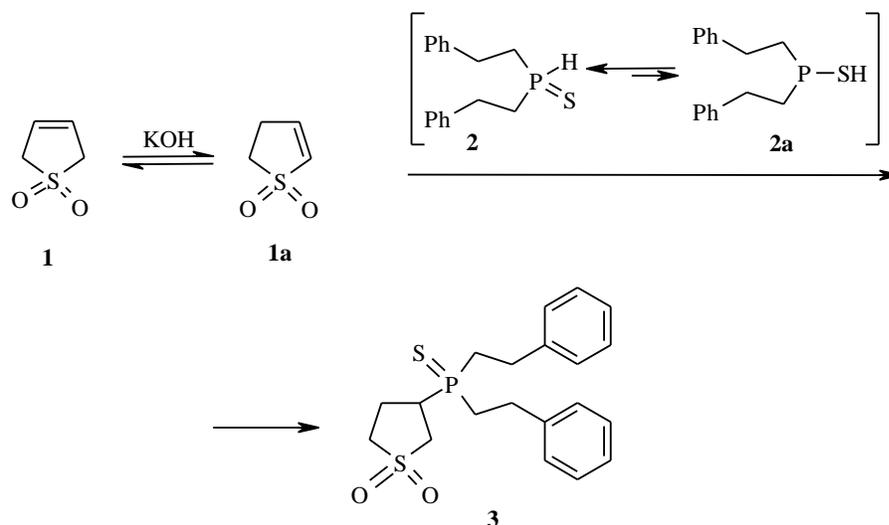
Ключевые слова: бис(2-фенилэтил)фосфинсульфид, 3-[ди(2-фенилэтил)тиофосфорил]-тетрагидро-1H-тиофен-1,1-дион, 3-тиолен-1,1-диоксид, нуклеофильное присоединение.

Функциональные производные 3-тиолен-1,1-диоксида (**1**) продолжают привлекать внимание как строительные блоки для органического синтеза, интермедиаты для получения биологически активных веществ, комплексообразующие растворители, модели для изучения эффектов заместителей в дигидротиофенах [1–4].

Синтез на основе тиолена **1** фосфорсодержащих сульфоланов открывает новые перспективы в конструировании функциональных экстраген-тов-комплексообразователей, специальных растворителей и лигандов для металлокомплексных катализаторов. Сведения о реакциях тиолена **1** с РН-кислотами включают данные о нуклеофильном и радикальном при-соединении к нему диалкилфосфитов [5, 6], а также первичных и вторичных фосфинов и фосфиноксидов [7].

С целью дальнейшего углубления знаний о реакционной способности 3-тиолен-1,1-диоксида по отношению к РН-кислотам, а также для получения новых представителей фосфорсодержащих тетрагидротиофенов, мы впервые изучили реакцию тиолена **1** с вторичными фосфинсульфидами на примере бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида (**2**), легко получаемого из доступного бис(2-фенилэтил)фосфина [8] и серы. Поскольку фосфинсульфиды являются амбидентными соединениями [9], а в тиолене **1** возможна прототропия, направление и итог изучаемой реакции были непредсказуемы.

Оказалось, что в мягких условиях (45–50 °С, 1 ч, КОН, ДМСО) фосфинсульфид **2** способен присоединяться к тиолену **1** хемо- и региоспецифично, образуя 3-[ди(2-фенилэтил)тиофосфорил]тетрагидро-1H-тиофен-1,1-дион (**3**) с выходом 72%. Продуктов гидротиофосфорилирования тиолена **1** SH-таутомером фосфинсульфида **2a** в реакционной смеси не обнаружено. Без КОН, а также в условиях радикального инициирования (65 °С, 6 ч, ДАК) при прочих равных условиях гидротиофосфорилирование тиолена **1** не происходит, что подтверждает нуклеофильный характер этой реакции, протекающей, вероятно, через электрофильный изомер **1a**, образующийся за счет прототропного сдвига двойной связи в дигидротиофеновом кольце [7].



Таким образом, реакция промышленнодоступного тиолена **1** с вторичными фосфинсульфидами открывает новый удобный подход к атом-экономному ("green") синтезу функциональных третичных фосфинсульфидов, которые уже зарекомендовали себя как уникальные лиганды для создания металлокомплексных катализаторов [10, 11].

3-[Ди(2-фенилэтил)тиофосфорил]тетрагидро-1H-тиофен-1,1-дион (**3**). Смесь 0.24 г (2 ммоль) тиолена **1**, 0.54 г (2 ммоль) бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида, 0.11 г (2 ммоль) KOH и 7 мл ДМСО продувают аргоном, перемешивают при 45–50 °С в течение 1 ч, охлаждают, добавляют 20 мл воды, экстрагируют хлороформом, хлороформный экстракт промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия, сушат сульфатом натрия. Хлороформ отгоняют при уменьшенном давлении, остаток промывают небольшими порциями ацетона, высушивают в вакууме, получают 0.56 г (72%) фосфинсульфида **3**, т. пл. 151–152 °С (из бензола). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3103, 3082, 3064, 3022 ($=\text{CH}$); 2967, 2945, 2903, 2867 (C-H); 1600, 1582, 1495, 1452 (C=C); 1408 δ (CH_2); 1315 ν_{as} (SO_2); 1295, 1268, 1240, 1201 δ (CH_2); 1121 δ , (SO_2); 1071, 943, 908, 887 δ (CH_2); 722 ν (P-C); 753, 741 δ ($=\text{CH}$); 720 ν (P-C); 700 δ ($=\text{CH}$); 604 δ (CCC); 553, 572 ν (P=S); 500 δ (PCC); 468 δ (SO_2). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 2.07–2.26 (4H, м, CH_2P), 2.46 (1H, м, H-3), 2.70–3.02 (8H, м, H-4,5, CH_2Ph); 3.19–3.3 (2H, м, H-2); 7.14–7.32 (10H, м, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 21.81 (C-4), 28.28 (CH_2Ph), 31.01 (д, $^1J_{\text{PC}} = 47.5$, CH_2P), 31.79 (д, $^1J_{\text{PC}} = 47.5$, CH_2P), 34.82 [д, $^1J_{\text{PC}} = 50.1$, C-3], 49.95 (C-5), 50.02, $\text{C}_{(2)}$, 126.57 (C_p), 127.77 (C_o), 128.53 (C_m), 139.34 (д, $^3J_{\text{PC}} = 13.3$, C_{ipso}). Спектр ЯМР ^{31}P (161 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 54.72. Найдено, %: С 61.41; Н 6.50; Р 7.82; S 16.69. $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{PS}_2$. Вычислено, %: С 61.20; Н 6.42; Р 7.89; S 16.34.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента Российской Федерации ведущих научных школ (грант № НШ-2241.2003.3) и РФФИ (грант № 04-03-32045-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. М. Берестовицкая, И. А. Литвинов, И. Е. Ефремова, Л. В. Лапшина, Д. Б. Криволапов, А. Т. Губайдуллин, *ЖОХ*, **72**, 1189 (2002).
2. G. S. Andrade, J. E. Berkner, C. L. Liotta, C. Eckert, D. A. Schiraldi, A. Andersen, D. M. Collard, *Synth. Commun.*, **33**, 3643 (2003).
3. H. Takayama, *J. Pharm. Soc. Jpn.*, **122**, 127 (2002).
4. O. Finikova, A. Cheprakov, I. Beletskaya, S. Vinogradov, *Chem. Commun.*, 261 (2001).
5. Т. Э. Безменова, *Химия тиолена-1,1-диоксидов*, Наукова думка, Киев, 1981.
6. R. L. Mc Connell, N. H. Sheare, US Pat. 2882278; *РЖХим*, 43958 П (1960).
7. С. Ф. Малышева, Н. И. Иванова, Н. А. Белогорлова, М. Я. Хилько, Л. И. Ларина, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, *ХГС*, 1195 (1998).
8. В. А. Trofimov, L. Brandsma, S. N. Arbuzova, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7647 (1994).
9. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, *Межфазный катализ в фосфорорганической химии*, Эдиториал УРСС, Москва, 2002, с. 199.
10. M. Hayashi, H. Takezaki, Y. Hashimoto, K. Takaoki, K. Saigo, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7529 (1998).
11. J. W. Faller, J. C. Wilt, J. Parr, *Org. Lett.*, **6**, 1301 (2004).

**Н. К. Гусарова, Н. И. Иванова, М. В. Богданова, Л. М. Синеговская, Б. Г. Сухов, Л. И.
Копылова, Б. А. Трофимов**

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

Поступило в редакцию 02.08.2004
