

С. Ф. Малышева, Н. И. Иванова, Н. А. Белогорлова, М. Я. Хилько,
Л. И. Ларина, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов

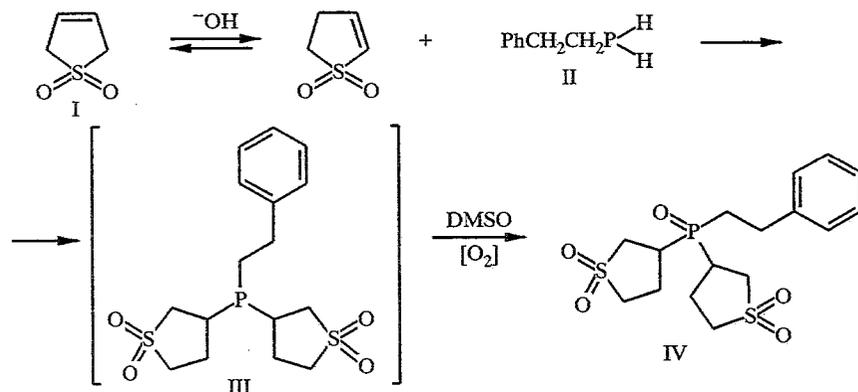
РЕАКЦИЯ 3-ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА С PH-КИСЛОТАМИ

Нуклеофильное присоединение 2-фенилэтилфосфина, бис(2-фенилэтил)- и бис(2-фенилпропил)фосфиноксидов к 3-тиолен-1,1-диоксиду, катализируемое системой KOH—DMCO, приводит соответственно к бис(3-тиоланил)-(2-фенилэтил)-, бис(2-фенилэтил)-(3-тиоланил)- и бис(2-фенилпропил)-(3-тиоланил)фосфиноксидам.

3-Тиолен-1,1-диоксид (I) присоединяет различные нуклеофилы (аммиак, амины, спирты, тиолы, SH-кислоты) с образованием функциональных производных сульфолана — активных комплексообразующих растворителей, перспективных синтонов и полупродуктов [1]. Однако сведения о взаимодействии тиолена I с PH-кислотами ограничены. Кратко сообщалось о нуклеофильном и радикальном присоединении к нему диалкилфосфитов [1, 2]. Недавно на примере бис(2-фенилэтил)фосфиноксида мы показали, что к тиолену I могут присоединяться вторичные фосфиноксиды [3].

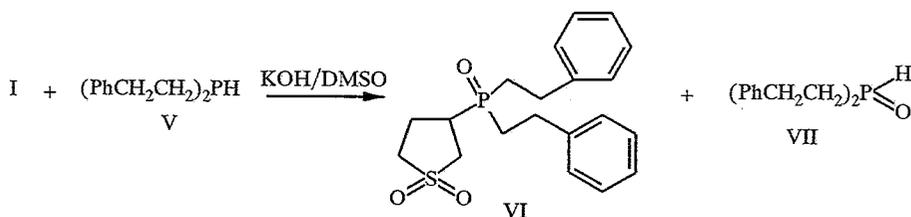
С целью получения новой информации о реакционной способности непрелых циклических сульфонов и разработки удобного подхода к синтезу высокополярных негидроксильных растворителей, объединяющих в одной молекуле уникальные свойства сульфолана и органических фосфиноксидов, мы изучили реакцию тиолена I с 2-фенилэтилфосфином, бис(2-фенилэтил)фосфином, бис(2-фенилэтил)фосфиноксидом и бис(2-фенилпропил)фосфиноксидом, которые легко получают из красного фосфора (или фосфина), стирола и α -метилстирола [4]. В задачи данной работы входила также проверка возможности взаимодействия тиолена I с фосфорцентрированными нуклеофилами, генерируемыми непосредственно из красного фосфора и фосфина в присутствии сильных оснований.

Оказалось, что тиолен I взаимодействует со стехиометрическим количеством 2-фенилэтилфосфина (II) при небольшом нагревании (35...40 °C, 5 ч) в сверхосновной системе KOH—DMCO [5], образуя бис(3-тиоланил)-(2-фенилэтил)фосфиноксид (IV) с выходом 40%. Ожидаемый бис(3-тиоланил)-(2-фенилэтил)фосфин (III) не был идентифицирован в реакционной смеси, по-видимому, в связи с его высокой склонностью к окислению, которое не удалось предотвратить, несмотря на проведение реакции в атмосфере инертного газа. Окислителем в данном случае может быть не только кислород воздуха, но и DMCO. Поскольку реакции



нуклеофильного присоединения не типичны для аллилсульфонов, очевидно, что тиолен I при фосфорилировании в системе KOH—DMCO первоначально претерпевает прототропную изомеризацию, образуя 2-тиолен-1,1-диоксид с высокоэлектрофильной двойной связью.

Бис(2-фенилэтил)фосфин (V) значительно менее активен в реакции нуклеофильного присоединения к тиолону I, чем соответствующий первичный фосфин II: при нагревании (45...50 °C, 6 ч) реагентов в суспензии KOH—DMCO конверсия фосфина V составила 39%, а выход бис(2-фенилэтил)-(3-тиоланил)фосфиноксида (VI) — 6% (идентифицированы методом ЯМР ³¹P). В ходе процесса зарегистрировано также образование бис(2-фенилэтил)фосфиноксида (VII) — продукта окисления исходного фосфина V.

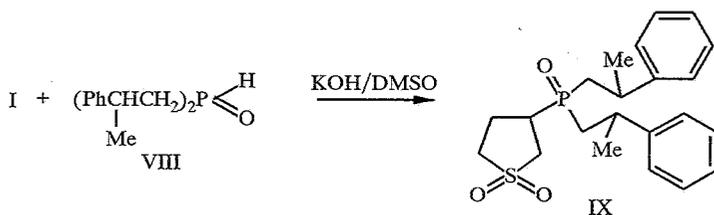


Вторичный фосфиноксид VII, реагируя с тиолоном I в аналогичных условиях, образует фосфиноксид VI с выходом 74%.

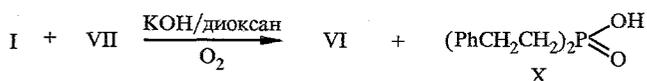


Более высокую в данном случае реакционную способность вторичного фосфиноксида VII по сравнению с соответствующим вторичным фосфином V можно объяснить, вероятно, тем, что в присутствии KOH скорость генерирования фосфинит-анионов из более кислых вторичных фосфиноксидов превышает скорость образования фосфид-анионов из вторичных фосфинов.

Общий характер реакции нуклеофильного присоединения вторичных фосфиноксидов к тиолону I подтвержден взаимодействием последнего с бис(2-фенилпропил)фосфиноксидом (VIII), которое было реализовано при нагревании (45...50 °C, 1,5 ч) реагентов в суспензии KOH—DMCO. Выход бис(2-фенилпропил)-(3-тиоланил)фосфиноксида (IX) составил при этом 47%.



В системе KOH—диоксан реакция тиолена I с фосфиноксидом VII (45...50 °C, 4 ч) протекает менее активно, чем при использовании сверхосновной системы KOH—DMCO, и дает лишь выход 31% фосфиноксида VI. В этих условиях образуется заметное количество (26%) бис(2-фенилэтил)фосфиновой кислоты (X) — продукта окисления исходного вторичного фосфиноксида VII кислородом воздуха.



Фосфиновая кислота X является единственным соединением, образующимся с выходом 94% при нагревании (45...50 °С, 4 ч) тиолена I с бис(2-фенилэтил)фосфиноксидом в диоксане без КОН. Попытка осуществить фосфорилирование тиолена I красным фосфором и фосфином в присутствии сильного основания не увенчалась успехом. В реакционных смесях, полученных при нагревании (50...53 °С) тиолена I с красным фосфором в системе КОН—ДМСО или в условиях межфазного катализа (60% водный раствор КОН—диоксан—хлорид бензилтриэтиламмония), образование фосфорорганических соединений зафиксировано не было. При пропускании фосфино-водородной смеси, генерируемой из красного фосфора под действием водного раствора КОН [6], через нагретый до 50 °С раствор тиолена I в ДМСО в присутствии гидроксида калия образуются, согласно данным ЯМР ³¹P, незначительные количества (6% от массы исходного тиолена I) фосфорсодержащего соединения с сигналом в спектре (δр) -10,3 м. д., которым, вероятно, является третичный фосфин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ³¹P зарегистрированы на спектрометре Jeol FX-90Q. ИК спектры записаны на приборе Specord IR-75.

Бис(3-тиоланил)-(2-фенилэтил)фосфиноксид (IV). Все стадии этого эксперимента выполняются в атмосфере аргона. Смесь 1,08 г (9 ммоль) тиолена I, 0,6 г (4,3 ммоль) 2-фенилэтилфосфина и 0,25 г (4,5 ммоль) КОН в 6 мл ДМСО перемешивают 5 ч при 35...40 °С, охлаждают, разбавляют 6 мл воды, экстрагируют хлороформом, хлороформные вытяжки промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия, сушат сульфатом натрия, хлороформ отгоняют в вакууме, остаток промывают эфиром, сушат в вакууме, получают 0,67 г (40%) диаддукта IV, вязкое парафиноподобное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 2,39 (8H, м, CH₂P=O; 2H, СНР=O; 2H, СНР=O; 4H, CH₂); 2,93 (10H, м; 8H, CH₂SO₂; 2H, CH₂Ph); 7,25 м. д. (5H, м, C₆H₅). Спектр ЯМР ³¹P: 45,0; 45,2; 45,4 м. д. (соотношение относительной интенсивности сигналов 11 : 30 : 18). Присутствие трех сигналов в спектре ЯМР ³¹P можно объяснить, по-видимому, наличием двух асимметрических центров в молекуле соединения IV. ИК спектр: 1150 (P=O), 1110 см⁻¹ (O=S=O). Найдено, %: C 50,08; H 6,57; P 7,17; S 15,78. C₁₆H₂₃O₅PS₂. Вычислено, %: C 49,22; H 5,94; P 7,93; S 16,42.

Бис(2-фенилэтил)-(3-тиоланил)фосфиноксид (VI). Смесь 0,59 г (5 ммоль) тиолена I, 1,29 г (5 ммоль) бис(2-фенилэтил)фосфиноксида, 0,28 г (5 ммоль) КОН и 10 мл ДМСО перемешивают при 45...50 °С в течение 1 ч, охлаждают, разбавляют 20 мл воды, экстрагируют хлороформом, хлороформные вытяжки промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия, сушат сульфатом натрия, хлороформ отгоняют в вакууме, остаток промывают эфиром, сушат в вакууме, получают 1,4 г (74%) фосфиноксида VI, T_{пл} 132...134 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹H; ³¹P (CDCl₃): 2,25 (7H, м; 4H, CH₂P=O; 1H, СНР=O; 2H, CH₂); 2,87 (4H, м, CH₂Ph); 3,05 (4H, м, CH₂SO₂); 7,20 (10H, м, C₆H₅); 44,8 м. д. (P). ИК спектр: 1150 (P=O), 1110 см⁻¹ (O=S=O). Найдено, %: C 63,55; H 6,84; P 8,36; S 8,38. C₂₀H₂₅O₃PS. Вычислено, %: C 63,81; H 6,69; P 8,23; S 8,52.

Бис(2-фенилпропил)-(3-тиоланил)фосфиноксид (IX). Смесь 0,18 г (1,5 ммоль) тиолена I, 0,43 г (1,5 ммоль) бис(2-фенилпропил)фосфиноксида, 0,084 г (1,5 ммоль) КОН в 5 мл ДМСО перемешивают 1,5 ч при 45...50 °С, охлаждают, разбавляют 20 мл воды, экстрагируют хлороформом, хлороформные вытяжки промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия, сушат сульфатом натрия, хлороформ отгоняют в вакууме, остаток промывают эфиром, сушат в вакууме, получают 0,28 г (47%) фосфиноксида IX, парафиноподобное вещество. Спектр ЯМР ¹H; ³¹P (CDCl₃): 1,18 (6H, м, CH₃); 1,81, (7H, 4H, м, CH₂P=O; 1H, СНР=O; 2H, CH₂); 3,07 (4H, м, CH₂SO₂); 4,10 (2H, CH); 7,25 (10H, м, C₆H₅); 43,8; 44,6; 45,8 м. д. (P). ИК спектр: 1150 (P=O), 1110 см⁻¹ (O=S=O).

Бис(2-фенилэтил)фосфиновая кислота (X). А. Раствор 0,1 г (0,85 ммоль) тиолена I, 0,22 г (0,85 ммоль) бис(2-фенилэтил)фосфиноксида в 4 мл диоксана перемешивают 4 ч при 45...50 °С,

охлаждают, разбавляют 8 мл воды, экстрагируют бензолом, бензольные вытяжки промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия, сушат сульфатом натрия, бензол отгоняют в вакууме, остаток промывают эфиром, сушат в вакууме, получают 0,22 г (94%) фосфиновой кислоты X, $T_{пл}$ 98...100 °С (из бензола) (по данным работы [7]: $T_{пл}$ 98...99 °С). Соединение идентично образцу фосфиновой кислоты X, полученной по методу (Б).

Б. Смесь 0,22 г (0,85 ммоль) бис(2-фенилэтил)фосфиноксида, 0,12 г 30% водного раствора пероксида водорода в 4 мл ацетона перемешивают при ~20 °С 3 ч и затем при 50 °С 10 мин. Реакционную смесь разбавляют водой, экстрагируют хлороформом, хлороформ отгоняют, получают 0,22 г (94%) фосфиновой кислоты X, $T_{пл}$ 100...101 °С (из бензола). Спектр ЯМР 1H , ^{31}P ($CDCl_3$): 2,07 (4H, м, $CH_2P=O$); 2,87 (4H, м, CH_2Ph); 6,85 (1H, с, OH); 7,20 (10H, м, C_6H_5); 54,3 м. д. (P). ИК спектр: 2670 (OH), 1150, 1105, 1095 cm^{-1} (P=O) [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безменова Т. Э. Химия тиолен-1,1-диоксидов. — Киев: Наукова думка, 1981. — 291 с.
2. Пат. 2882278 США / R. L. Mc Connell, N. H. Shearer // РЖХим. — 1960. — 43958 П.
3. Иванова Н. И., Гусарова Н. К., Малышева С. Ф., Белогорлова Н. А., Козырева О. Б., Скоттхейм Т., Трофимов Б. А. // ЖОрХ. — 1997. — Т. 33. — С. 1595.
4. Trofimov B. A., Brandsma L., Gusarova N. K. // Main Group Chem. News. — 1996. — N 4. — P. 18.
5. Трофимов Б. А. // ЖОрХ. — 1995. — Т. 31. — С. 1368.
6. Trofimov B. A., Brandsma L., Arbuzova S. N., Malysheva S. F., Gusarova N. K. // Tetrah. Lett. — 1994. — Vol. 35. — P. 7647.
7. Kosolapoff G. M., Maier L. // Organic phosphorus compounds. — New York: John Wiley, 1973. — Vol. 4(2). — P. 531.
8. Казичина Л. А., Куплетская Н. Б. // Применение УФ-, ИК- и ЯМР спектроскопии в органической химии. — М.: Высшая школа, 1971. — С. 50.

Иркутский институт химии
СО Российской академии наук,
Иркутск 664033
e-mail: admin@irioch.irk.ru

Поступило в редакцию 16.02.98