

УДК 547.539: 547.26'118:547.573

МОНО- И ДИ(ДЕХЛОРОМЕТИЛТИОИЛИРОВАНИЕ) ДИХЛОРОМЕТИЛАРЕНОВ S-МЕТИЛДИЭТИЛТИОФОСФИНАТОМ

М. Б. Газизов^{1,*}, Г. Д. Валиева¹, С. Ю. Иванова¹, Р. А. Хайруллин¹,
Ю. С. Кириллина¹, член-корреспондент РАН И. С. Антипин²

Поступило 02.08.2019 г.

Исходя из электронной структуры S-алкиловых эфиров кислот P(IV), был предсказан и экспериментально подтверждён основной маршрут новой реакции дихлорометиларенов с S-метилдиэтилтиофосфинатом — атака тиольным атомом серы (P-SMe) на метиновый углерод. Реализуются процессы моно- и ди(дехлорометилтиоилирования) в дихлорметильной группе. Был разработан новый подход к синтезу диметилдитиоацеталей аренкарбальдегидов без использования газообразного высокотоксичного метилмеркаптана.

Ключевые слова: основной маршрут новой реакции дихлорометиларенов с S-метилдиэтилтиофосфинатом, процессы моно- и ди(дехлорометилтиоилирования) в дихлорметильной группе.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652489140-43>

В литературе описана реакция амбидентных (P=O, P–O)-нуклеофилов — полных метиловых эфиров кислот P(IV), с дихлорометиларенами, которая завершается образованием ароматических альдегидов и ангидридов этих кислот [1, 2]. Но совершенно отсутствуют сведения о взаимодействии замещённых бензилиденхлоридов с амбидентными (P=O, P–S)-нуклеофилами, в частности с S-метилдиэтилтиофосфинатом.

Цель настоящей работы — прогноз и экспериментальное подтверждение основного маршрута новой реакции S-метилдиэтилтиофосфината **Ia** с дихлорометиларенами **II** и синтез диметилдитиоацеталей аренкарбальдегидов без использования высокотоксичного газообразного метилмеркаптана.

Нами обнаружена новая реакция S-метилдиэтилтиофосфината **Ia** с дихлорометиларенами **II**. Теоретически можно было предположить возможность её протекания по двум маршрутам *a* и *b* (схема 1). Мы предполагаем два возможных варианта реализации процесса дехлорометилтиоилирования (маршрута *a*): без разделения зарядов — синхронный четырёхчленный циклический перенос электронов **A** и с разделением зарядов — промежуточное образование сульфониевого катиона **B**. Дальнейшее замещение атома хлора в соединениях **III** на метилтиогруппу должно привести к дитиоацеталу **V** и диэтилфосфиноилхлориду **IV** (маршрут *a*).

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет

² Казанский (Приволжский) федеральный университет

*E-mail: mukattisg@mail.ru

Альтернативным маршрутом является атака фосфорильным кислородом на метиновый углерод *gem*-дихлорида **II** (маршрут *b*). Первоначально образовавшаяся квазифосфониевая соль **VI** в результате отщепления метилхлорида превращается в продукт дехлородиэтилтиофосфинилоксилирования **VII**. Последний, как и его кислородный аналог $AgCH(Cl)OP(O)Et_2$, видимо, неустойчив и разлагается в аренкарбальдегид **VIII** и диэтилфосфинтиоилхлорид **IX**.

С целью выбора наиболее вероятного маршрута из *a* и *b* мы обратили внимание на электронную структуру S-алкиловых эфиров кислот P(IV) $R^1R^2P(O)SR$ **Ia–д**. В табл. 1 представлены вертикальные потенциалы ионизации (ПИ) верхних занятых молекулярных орбиталей S-алкиловых эфиров кислот P(IV) [3].

Из данных табл. 1 следует, что для всех веществ **I** ПИ n_S имеют значительно меньшую величину (9,03–9,30 эВ), чем ПИ $p_{\pi,0}$ (9,81–10,54 эВ), т.е. MeS по электронодонорной способности значительно превосходит P=O. Отсюда нами был сделан прогноз о наиболее вероятном маршруте *a* этой реакции (схема 1). Причём для изучения было выбрано соединение **Ia**, так как в нём, в отличие от веществ **Ib–д**, имеются лишь два электронодонорных центра SMe и P=O.

Эксперименты полностью подтвердили прогноз о возможной реализации маршрута *a* реакции. Взаимодействие дихлорометиларенов **II** и S-метилдиэтилтиофосфината **Ia** при соотношении 1:1 проводили при 80–100 °С. Согласно данным спектров

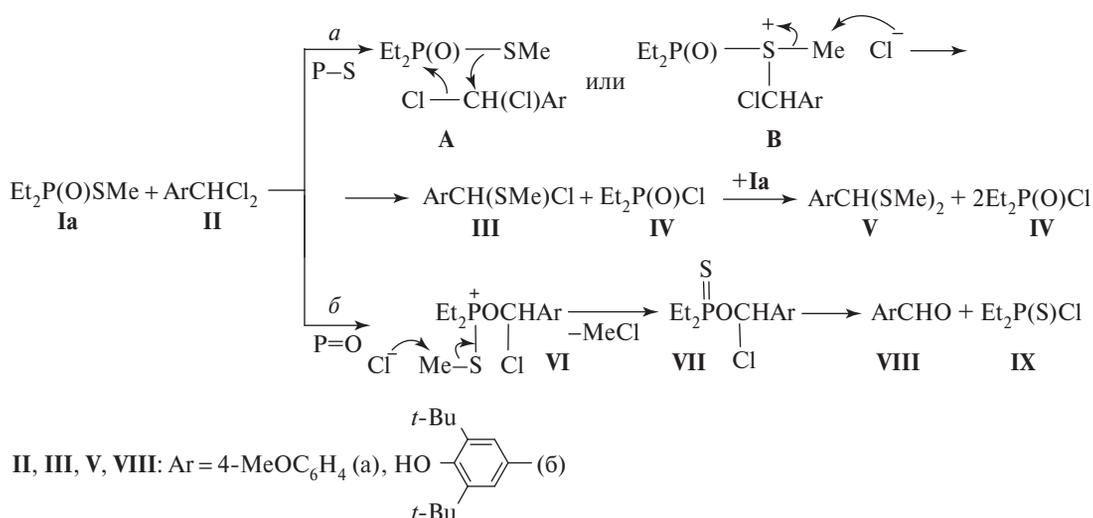


Схема 1

Таблица 1. Вертикальные потенциалы ионизации n_{S^-} , $p_{\pi,0^-}$ и n_0 -орбиталей S-алкиловых эфиров кислот P(IV) **Ia–д**

№	Соединение	ПИ n_{S^-} , эВ	ПИ $p_{\pi,0^-}$, эВ	ПИ n_0 , эВ
Ia	MeSP(O)Et ₂	9,17*	9,87*	—
Iб	EtSP(O)Et ₂	9,03	9,81	—
Iв	MeSP(O)(OEt) ₂	9,12	10,48	11,23
Iг	EtSP(O)(OEt) ₂	9,26	10,54	10,95
Iд	EtSP(O)(OMe)Me	9,30	10,12	10,70

Примечание. * получены из аддитивности ПИ n_{S^-} , $p_{\pi,0^-}$ -орбиталей соединений **Iб, Iв, Iг**.

ЯМР ¹H и ³¹P, реакционная масса взаимодействия 4-метоксибензилиденхлорида **IIa** с эфиром **Ia** в основном состояла из соединений **IV** (δ_H 75,0 м.д.) и **IIIa** (δ_H 6,32 м.д., с, CH; 2,40 м.д., с, SMe). Это свидетельствует о первичной атаке тиольным атомом серы метинового углерода *gem*-дихлорида **IIa**.

Атака фосфорильного кислорода на метиновый углерод дихлорида **II**, очевидно, не реализуется, так как в спектрах ЯМР ¹H и ³¹P реакционных смесей отсутствуют резонансные сигналы при δ_H 10 м.д. (ArCHO **VIII**) и δ_P 108,8 м.д. (Et₂P(S)Cl **IX**).

Если провести реакцию между соединениями **Ia** и **II** в соотношении 2,5:1 или смешать реакционную смесь соотношения исходных 1:1 ещё с одним эквивалентом фосфината **Ia** и нагревать в течение 1,5–3 ч, то происходит ди(дехлорометил)тиоилирование соединения **II** и образование дитиоацеталей **V**, которые были выделены в индивидуальном виде (схема 2).

Соединения **V** обычно получают с использованием метилмеркаптана и его различных меркаптидов [4–6]. Лишь в работе [7] их синтезировали электролизом эфиров дитиоуксусной кислоты, в получе-

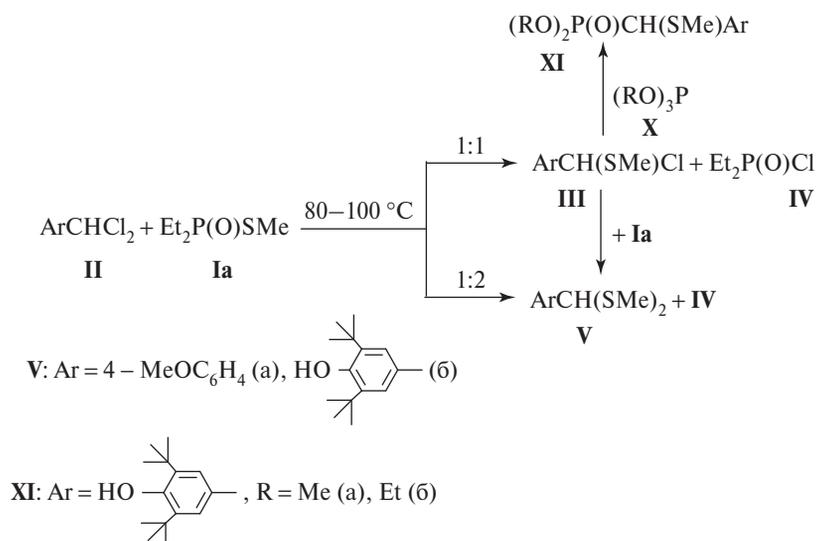


Схема 2

нии которых использовали токсичный CS_2 и Mg — органические соединения [8].

α -Хлоротиоэфиры **III** не выделялись в чистом виде. Однако их строение было подтверждено несколькими превращениями: введением их в реакцию ещё с одним эквивалентом соединения **Ia** (схема 2) и триалкилфосфитами **X** (схема 2). В последнем случае синтезированы новые P- и S-содержащие органические соединения **XI**.

В заключение следует отметить, что нами обнаружена новая реакция между S-метилдиэтилтиофосфинатом и дихлорометиларенами. Сначала на основе анализа электронной структуры S-алкиловых эфиров кислот P(IV) был прогнозирован, а затем экспериментально подтверждён маршрут *a* реакции: моно- и ди(дихлорометилтиоилирование) по дихлорометильной группе с образованием α -хлортиоэфира и дитиоацетала аренкарбальдегида. Разработан метод синтеза диметилловых дитиоацеталей аренкарбальдегидов без применения высокотоксичного газообразного метилмеркаптана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записывали на приборах Tesla BS-567A и MSL-400 (“Bruker”) с рабочими частотами 100 и 400 МГц относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей (DMCO-d_6 , ацетон- d_6 и CDCl_3). Спектры ЯМР ^{31}P регистрировали на приборе MSL-400 (“Bruker”) с рабочей частотой 162 МГц, внешний стандарт — 85%-я H_3PO_4 . ИК-спектры были записаны на ИК-Фурье-спектрометре модели Spektrum 65 фирмы “Perkin Elmer” в интервале 400–4000 cm^{-1} в виде суспензии в вазелиновом масле. Динамику протекания реакций изучали методом ЯМР ^1H - и ^{31}P -спектроскопии.

Диметилдитиоацеталь 4-метоксибензальдегида Va. (А) Смесь 3,82 г (0,02 моль) 4-метоксибензильденхлорида **IIa** и 7,61 г (0,05 моль) S-метилдиэтилтиофосфината **Ia** нагревали при 100 °С в течение 4 ч. Реакционную массу обрабатывали 20 мл диэтилового эфира, промывали водой (2 × 20 мл), сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли в вакууме, перегонкой остатка получали 2,10 г (49%) соединения **Va**, т. кип. 169–170 °С (12 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$), δ , м.д.: 7,24 и 6,76 оба д (4H, C_6H_4 , $^3J_{\text{HH}}$ 8,6), 4,70 с (1H, CH), 3,75 с (3H, OMe), 2,03 с (6H, SMe).

Найдено, %: С 55,88; Н 6,73; S 29,47. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OS}_2$.
Вычислено, %: С 56,03; Н 6,58; S 29,92.

(Б) Смесь 3,82 г (0,02 моль) дихлорида **IIa** и 3,04 г (0,02 моль) S-метилдиэтилтиофосфината **Ia** нагре-

вали при 100 °С в течение 4 ч. В спектре ЯМР ^1H реакционной смеси обнаружили интенсивные резонансные сигналы при δ_{H} 6,04 (с, ClCH-S) и 2,32 (с, CHSMe), относящиеся к соединению **III**. Добавляли ещё 4,57 г (0,03 моль) соединения **Ia** и смесь нагревали при 100 °С в течение 3 ч. Обработкой реакционной смеси, как по методу А, получали 2,23 г (52%) продукта **Va**.

Диметилдитиоацеталь 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензальдегида Vб.

По аналогии с соединением **Va**, 0,53 г (43%) вещества **Vб** в виде бесцветных кристаллов получали по методу А из 1,00 г (0,0035 моль) дихлорида **IIб** и 1,58 г (0,0105 моль) тиофосфината **Ia**, т. пл. 69–70 °С. Спектр ЯМР ^1H ($\text{CCl}_4 + \text{ацетон-d}_6$), δ , м.д.: 7,32 с (2H, C_6H_2), 5,56 с (1H, OH), 4,89 с (1H, CH), 2,24 с (6H, SMe), 1,59 с (18H, CMe_3).

Найдено, %: С 64,89; Н 9,15; S 20,13. $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{OS}_2$.
Вычислено, %: С 65,33; Н 9,03; S 20,52.

(4-Гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)(метилтио)метандиметокси-фосфонат XIa. Смесь 1,45 г (0,005 моль) 4-гидрокси-3,5-ди-третбутилбензильденхлорида **IIб** и 1,14 г (0,0075 моль) S-метилдиэтилтиофосфината **Ia** нагревали при 80 °С в течение 1 ч, затем температуру самопроизвольно доводили до комнатной. При перемешивании к реакционной массе добавляли по каплям 1,55 г (0,0125 моль) триметилфосфита **Xa**. Наблюдали разогревание реакционной массы и выделение метилхлорида. Реакционную массу оставляли на ночь, затем растворяли в 10 мл диэтилового эфира и промывали водой (2 × 10 мл). Органический слой отделяли, сушили над безводным сульфатом натрия. После фильтрования растворитель удаляли в вакууме. Остаток обрабатывали 10 мл сухого гексана, получали 0,86 г (46% на 2 стадии) соединения **XIa** в виде бесцветного порошка, т. пл. 130–131 °С. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 7,40 д (2H, C_6H_2 , $^4J_{\text{HH}}$ 1,8), 6,19 с (1H, OH), 4,16 д (1H, CH, $^2J_{\text{PH}}$ 19,3), 3,80 и 3,57 оба д (6H, OMe, $^3J_{\text{PH}}$ 10,5), 2,16 д (3H, SCH_3 , $^4J_{\text{PH}}$ 1,0), 1,49 с (18H, CMe_3). Спектр ЯМР ^{31}P , δ_{P} , м.д.: 25,4. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3138 ш (OH), 1224 (P=O), 1179 (P–O–C), 752, 634, 622 (C–S–C).

Найдено, %: С 57,47; Н 8,63; P 8,19; S 8,05; S 8,16; 8,31. $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PS}$.

Вычислено, %: С 57,73; Н 8,34; P 8,27; S 8,56.

(4-Гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)(метилтио)метандитокси-фосфонат XIб. По аналогии с соединением **XIa**, 1,29 г (64%) вещества **XIб** в виде бесцветного порошка получали из 1,45 г (0,005 моль) дихлорида **IIб**, 1,14 г (0,0075 моль) тиофосфината **Ia**

и 2,08 г (0,0125 моль) триэтилфосфита **Хб**, т. пл. 101–104 °С. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 7,38 д (2H, C_6H_2 , $^4J_{\text{HH}}$ 1,8), 6,21 с (1H, OH), 4,36–3,88 м (1H, CH; 4H, OCH_2), 2,18 д (3H, SMe, $^4J_{\text{PH}}$ 1,0), 1,50 с (18H, CMe_3), 1,31 и 1,15 оба т (6H, Me, $^3J_{\text{HH}}$ 7,0). Спектр ЯМР ^{31}P , δ_{P} , м.д.: 23,1.

Найдено, %: С 59,37; Н 8,76; Р 7,52; 7,46; S 8,01; 7,85. $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{PS}$.

Вычислено, %: С 59,62; Н 8,69; Р 7,71; S 7,96.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, выполняемой в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по проектам № 4.5348.2017/8.9 и 4.5151.2017/6.7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Газизов М.Б., Качалова Т.Н., Каримова Р.Ф., Хайруллин Р.А., Синяшин О.Г. // ЖОХ. 1997. Т. 67. № 12. С. 2055–2056.
2. Газизов М.Б., Качалова Т.Н., Каримова Р.Ф., Хайруллин Р.А., Синяшин О.Г. // ДАН. 1998. Т. 359. № 15. С. 644–645.
3. Зверев В.В., Виллем Я.Я. // Журн. структурной химии. 1980. Т. 21. № 1. С. 30–34.
4. Ranu B.C., Saha A., Mandal T. // Tetrahedron. 2009. V. 65. № 10. P. 2072–2078.
5. Cragg R.H., Husband J.P.N. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1970. V. 6. № 9. P. 773–774.
6. Poursahbaz M., Joshaghani M., Rafiee E., Shahmoradi J., Emami F., Iranpour A. // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. № 44. P. 5987–5989.
7. Drosten G., Mischke P., Voß J. // Chem. Ber. 1987. V. 120. № 10. P. 1757–1761.
8. Alonso G., Alvarez-Ibarra C., Orellana G., Quiroga M.L. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1989. V. 98. № 3. P. 215–220.

MONO- AND DI(DECHLOROMETHYLTHIOYLATION) OF THE DICHLOROMETHYLARENES BY S-METHYLDIETHYLTHIOPHOSPHINATE

M. B. Gazizov, G. D. Valieva, S. Yu. Ivanova, R. A. Khairullin,
Yu. S. Kirillina, Corresponding Member of the RAS I. S. Antipin

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

²Kazan (Privolzhsky) State University, Kazan, Russian Federation

Received August 2, 2019

Proceeding from the electronic structure of the S-alkyl esters of P(IV) acids the key rout — attack of the thiol sulfur (P-SMe) on the methyne carbon, of the new reaction of the dichloromethylarenes with S-methyldiethylthiophosphinate was predicted and experimentally confirmed. The processes of the mono- and di(dechloromethylthioylation) on dichloromethyl group are realized. New approach to the synthesis of the arenecarbaldehyde dimethyl dithioacetals was developed without using of gaseous high toxic methyl mercaptan.

Keywords: key rout of the new reaction of the dichloromethylarenes with S-methyldiethylthiophosphinate, processes of the mono- and di(dechloromethylthioylation) on dichloromethyl group.