

ISSN 0044 – 460X

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Журнал ОБЩЕЙ ХИМИИ

том 85 (147)

выпуск 2

2015



Санкт-Петербург
«НАУКА»

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ СПИРОФОСФОРАНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 2-(4,5-ДИГИДРО-3-ФУРИЛ)-N-ФЕНИЛ-1,3,2λ³-ОКСАЗАФОСФОЛИДИНА С C,N-ДИАРИЛНИТРИЛИМИНАМИ

© Ю. Г. Тришин,* В. И. Наместников

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
Россия, 198095, Санкт-Петербург, ул. И. Черных, 4; e-mail: trish@YT4470.spb.edu

В результате взаимодействия 2-(4,5-дигидро-3-фурил)-N-фенил-1,3,2λ³-оксазафосфолидина с C,N-диарилнитрилиминами впервые получены уникальные трициклические соединения с общим для трех циклов пентакоординированным атомом фосфора – 2,4-диарил-9-окса-3,4-диаза-1-фосфабицикло[4.3.0]-нона-2,5-диен-1,2'-спиро-3'-фенил-1',3',2'λ⁵-оксазафосфолидины. Образование этих соединений представляет собой, вероятно, трехстадийный процесс, включающий возникновение биполярного иона $P^+-C=N-N^-$, внутримолекулярную $N^- \rightarrow C=$ циклизацию с одновременным разрывом дигидрофуранового кольца и замыкание оксафосфоланового цикла.

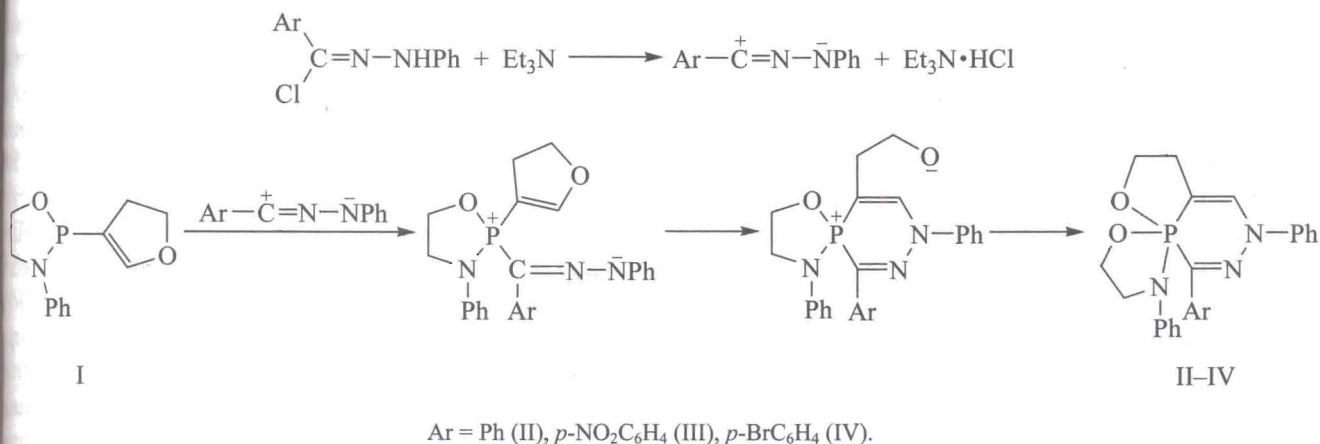
Ключевые слова: фосфорсодержащие гетероциклы, спирофосфораны, 4,5-дигидрофураны, нитрилимины.

Взаимодействие α,β-этиленовых соединений трехвалентного фосфора с нитрилиминами – типичными 1,3-диполями Хьюсена – приводит во многих случаях к получению шестичленных фосфорсодержащих гетероциклических соединений – производных 1,2,4-диазафосфорина [1]. Эти реакции интерпретируются как многоступенчатый процесс, основными стадиями которого являются нуклеофильное присоединение производного P(III) к электронодефицитному атому углерода нитрилимина и внутримолекулярная циклизация возникающего биполярного иона. Если в положении 2 алкенильного заместителя исходного соединения P(III) содержится нуклеофугная группа (атомы галогенов, алкилтио- или алкоксильные группировки), то стадия циклизации протекает как нуклеофильное ви-

сильное замещение этих групп, что обеспечивает сохранение двойной углерод-углеродной связи в цикле.

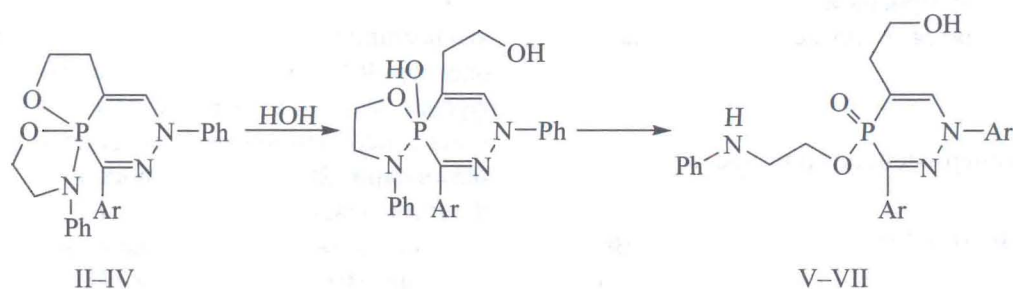
4,5-Дигидрофураны, которые содержат группировки с трехвалентным атомом фосфора, связанным с атомом C³ кольца, представляют собой циклические структурно-электронные аналоги

2-алкоксизамещенных α,β-этиленовых производных P(III). Действительно, нами было показано [2–5], что в реакциях этих соединений с нитрилиминами на стадии циклизации возникшего биполярного иона $P^+-C=N-N^-$ всегда происходит размыкание дигидрофуранового кольца по связи C–O аналогично [6] отщеплению алкоксигруппы в 2-алкоксизамещенных α,β-этиленовых производных P(III). Так, в результате взаимодействия нитрилиминов с 4,5-дигидрофураном, содержащим в положении 3 диалкоксифосфиногруппу, получены стабильные продукты бициклического строения с узловым пентакоординированным атомом фосфора, имеющим тригонально-бипирамидальную конфигурацию [2, 3]. Маршрут их образования включает две основные стадии: замыкание 1,2,4-диазафосфоринного цикла с одновременным раскрытием дигидрофуранового кольца и замыкание второго, фосфоркислородсодержащего, цикла бициклической системы в результате взаимодействия анионного атома кислорода с кватернизованным атомом фосфора в биполярном ионе $P^+-C-C-C-O^-$.



разотсодержащего гетероцикла. Реакция завер-
 ется замыканием пятичленного фосфоркисло-
 досодержащего цикла трициклической системы в
 результате взаимодействия анионного атома кисло-
 да с кватернизованным атомом фосфора в бипо-
 нном ионе $\text{P}^+-\text{C}-\text{C}-\text{O}^-$. Таким образом, в этих
 акциях происходит образование двух новых гете-
 циклов, диазафосфоринового и оксафосфолано-
 го, при сохранении оксазафосфолидинового цик-
 исходного соединения P(III).

Трициклические спирофосфораны (II–IV) пред-
 ставляют собой кристаллические вещества светло-
 желтого цвета, хорошо растворимые в бензоле, аце-
 тоне, ТГФ, плохо — в эфире. Они гидролитически
 весьма неустойчивы. При соприкосновении с вла-
 гой воздуха (особенно в растворах) происходит раз-
 мыкание обоих пятичленных циклов, и образуются
 производные 1,2,4-диазафосфорина с тетракоорди-
 нированным атомом фосфора — 4-О-(2-фенил-
 аминоэтил)-1,3-диарил-4-оксо-5-(2-гидроксиэтил)-
 1,4-дигидро-1,2,4λ⁵-диазафосфорины (V–VII).



Поэтому в аналитически чистом виде (со-
 держание основного вещества не менее 96%) нами
 делен лишь 2,4-дифенил-9-окса-3,4-диаза-1-фос-
 бицикло[4.3.0]-нона-2,5-диен-1,2'-спиро-3'-фе-
 л-1',3',2'λ⁵-оксазафосфолидин (III) (выход 52%,
 пл. 189–190°C). Два других соединения (II, IV)
 арактеризованы спектральными методами. Их со-
 держание в выделенном продукте составляло 91
 88% соответственно, что определено методами
 спектроскопии ЯМР ¹H [по относительной интен-
 сности сигналов алкенильных протонов соеди-
 нений (II, IV), (III, V) и (IV, VI)] и ³¹P (по отно-
 сительной интенсивности сигналов в областях δ_p
 4.5÷–76.0 и 7.8–8.8 м. д.).

Спирофосфораны (II–IV) в спектрах ЯМР ³¹P
 представлены сигналами в области –74.5÷–76.0 м.
 д., что соответствует пентакоординированному ато-
 му фосфора и является важнейшей характери-
 стикой, подтверждающей трициклическое строение
 полученных соединений. В спектрах ЯМР ¹H сигна-
 лы алкенильных протонов проявляются в виде дуб-
 лета при 6.51–6.55 м. д. (³J_{PH} 18.6–19.1 Гц). Прото-
 ны метиленовых групп ОСН₂ представлены двумя
 парами мультиплетов в областях 3.41–3.45 и 4.24–
 4.33 м. д. Протоны групп NCH₂ представлены дву-
 мя мультиплетами с химическими сдвигами δ 3.04–
 3.06 и 3.38–3.47 м. д. Метиленовые протоны, свя-
 занные с алкенильным атомом углерода, характери-

зуются парой мультиплетов при 2.24–2.27 и 2.68–2.70 м. д.

Продукты гидролиза трициклических соединений – замещенные 1,2,4-диазафосфорины (V–VII) в спектрах ЯМР ^{31}P представлены сигналами с химическими сдвигами δ_{P} 7.8–8.8 м. д., характерными для диазафосфоринов с группой $\text{P}=\text{O}$ и экзоциклической связью $\text{P}-\text{O}$ [3, 8]. Этиленовые протоны гетероцикла в спектрах ЯМР ^1H представлены дублетами в области 7.70–7.75 м. д. ($^3J_{\text{PH}}$ 24.4–25.1 Гц). Такие значения химических сдвигов и КССВ характерны для диазафосфоринов подобного строения. В то же время эти сигналы располагаются в более слабом поле, чем сигналы аналогичных этиленовых протонов диазафосфоринового фрагмента спирофосфоранов (II–IV).

Таким образом, в отличие от реакций с участием 2-(4,5-дигидро-3-фурил)-1,3-дифенил-1,3-диаза-2 λ^3 -фосфолидина взаимодействие 2-(4,5-дигидро-3-фурил)-N-фенил-1-окса-3-аза-2 λ^3 -фосфолидина (I) с нитрилинами не приводит к расщеплению оксазафосфолидинового цикла. Это, вероятно, связано с возможностью образования в данном случае конечных продуктов с пентакоординированным атомом фосфора в тригонально-бипирамидальной конфигурации, для которой геометрические параметры входящих в состав трициклической системы отдельных гетероциклов и группировок атомов $\text{X}-\text{P}-\text{Y}$ (где X , $\text{Y} = \text{C}$, O , N) находятся в соответствии с характерными для них значениями.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P сняты на приборе Bruker Avance-400 на частотах 400.13 и 161.98 МГц соответственно. Растворитель CDCl_3 или C_6D_6 . Химические сдвиги для спектров на ядре ^{31}P измерены относительно 85%-ной H_3PO_4 . Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Vario Microcube Elementar, фосфор определен спектрофотометрически.

Все операции по синтезу и выделению соединений P(III), а также реакции с их участием проводили при использовании абсолютных растворителей в атмосфере аргона.

N-Фениламиноэтанол (99%) – коммерческий продукт производства «Acros». Нитрилимины генерировали *in situ* действием триэтиламина из соответствующих гидразоноилхлоридов [9]. Бензол, ТГФ, диэтиловый эфир и триэтиламин очищали и сушили по стандартным методикам [10].

3-Дихлорфосфино-4,5-дигидрофуран получали по модифицированной методике [3]. К суспензии 437 г (2.1 моль) пятихлористого фосфора в 250 мл бензола при перемешивании и охлаждении реакционной смеси до 10°C добавляли по каплям 50 г (0.7 моль) ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 10°C и 1 ч при 20°C. Выпавший комплекс отфильтровывали, промывали бензолом (100 мл) и сушили в вакууме. Получили 317 г (100%) гексахлорфосфата 3-(4,5-дигидрофурил)трихлорфосфония, который суспендировали в 400 мл бензола. К суспензии при 20°C и перемешивании небольшими порциями добавляли 360 г (1.4 моль) иодида тетраэтиламмония. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 20°C. Соль аммония отфильтровывали и промывали бензолом (100 мл). Фильтрат упаривали, остаток перегоняли в вакууме. Выход 80 г (66.5%), т. кип. 43–45°C (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5660. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.85 м (2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$, $^3J_{\text{HH}}$ 10.0, $^4J_{\text{HH}}$ 1.7, $^3J_{\text{PH}}$ 0.7 Гц), 4.37 т (2H, CH_2O , $^3J_{\text{HH}}$ 10.0 Гц), 6.60 д. т (1H, $\text{CH}=\text{}$, $^4J_{\text{HH}}$ 1.7, $^3J_{\text{PH}}$ 3.2 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 155.0 м. д. Физико-химические константы и спектральные характеристики соответствуют описаным ранее в работе [3].

2-(4,5-Дигидро-3-фурил)-N-фенил-1,3-оксаза-2 λ^3 -фосфолидин (I). К раствору 0.12 моля N-фениламиноэтанола и 35 мл (10%-ный избыток) триэтиламина в 300 мл бензола добавляли по каплям раствор 0.12 моля 3-дихлорфосфино-4,5-дигидрофурана в 50 мл бензола при температуре 0–5°C. Смесь перемешивали в течение 0.5 ч при 0°C и 0.5 ч при 20°C. Гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали и промывали бензолом. Фильтрат упаривали, остаток промывали эфиром и сушили в вакууме. Выход 75%, т. пл. 75–77°C. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м. д.: 2.05–2.18 м (2H, $=\text{CCH}_2$), 2.79 м (2H, NCH_2), 3.67–3.97 м (4H, OCH_2), 6.56 м (1H, $=\text{CH}$), 6.82–7.29 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 119.70 м. д. Найдено, %: C 61.30; H 6.05; P 13.20. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{P}$. Вычислено, %: C 61.27; H 6.00; P 13.17.

2,4-Дифенил-9-окса-3,4-диаза-1-фосфабицикло[4.3.0]нона-2,5-диен-1,2'-спиро-3'-фенил-1',3',2' λ^5 -оксазафосфолидин (II). К 0.002 моля N-фенилбензгидразоноилхлорида в 5 мл бензола добавляли при 20°C раствор 0.002 моля фосфолидина (I) в 5 мл бензола и 0.003 моля триэтиламина. Смесь выдерживали при 20°C в течение 24 ч при периодическом перемешивании. Гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали и промывали бензолом. Растворитель удаляли, остаток растворяли в 20 мл эфи-

декантировали, выдерживали при температуре 0–15°C, отфильтровывали и сушили. Выход %, т. пл. 189–190°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.27 м и 2.68 м (2H, $=\text{CCH}_2$), 3.04 м и 3.47 м (2H, NCH_2), 3.45–4.30 м (4H, OCH_2), 6.52 д (1H, $=\text{CH}$, $^3J_{\text{PH}}$ 18.6 Гц), 7.00–7.92 м (15H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} –74.5 м. д. Найдено, %: C 80; H 5.69; P 7.15. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: C 82; H 5.63; P 7.21. При выдерживания спирофосфорана (II) на воздухе в течение 10 сут он постепенно гидролизуетс с образованием замещенного азафосфорина (V) (II:V = 77:23). Соединению (V) в спектре ЯМР ^{31}P соответствует сигнал с химическим сдвигом δ_{P} 8.80 м. д. В спектре ЯМР ^1H наряду с сигналом алкенильного протона соединения (V) присутствует сигнал алкенильного протона азафосфоринового цикла соединения (V) с δ 7.0 м. д., $^3J_{\text{PH}}$ 24.8 Гц.

Соединения (III, IV) получали аналогично с использованием в качестве растворителя ТГФ.

2-Нитрофенил-4-фенил-9-окса-3,4-диаза-1-оксабицикло[4.3.0]нона-2,5-диен-1,2'-спиро-3'-фенил-1',3',2'λ⁵-оксазафосфолидин (III). Выход 9% (содержит 9% продукта гидролиза). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.27 м и 2.70 м (2H, $=\text{CCH}_2$), 3.06 м и 3.39 м (2H, NCH_2), 3.41–4.24 м (4H, OCH_2), 6.55 д (1H, $=\text{CH}$, $^3J_{\text{PH}}$ 19.1 Гц), 6.99–7.1 м (14H, Ar). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} –76.0 м. д. Продукт гидролиза (VI) представлен в спектре ЯМР ^1H сигналом протона $=\text{CH}$ (0.1H) при δ 7.75 м. д. ($^3J_{\text{PH}}$ 25.1 Гц), а в спектре ЯМР ^{31}P – сигналом с химическим сдвигом δ_{P} 7.90 м. д.

2-Бромфенил-4-фенил-9-окса-3,4-диаза-1-оксабицикло[4.3.0]нона-2,5-диен-1,2'-спиро-3'-фенил-1',3',2'λ⁵-оксазафосфолидин (IV). Выход 12% (содержит 12% продукта гидролиза). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.24 м и 2.69 м (2H, $=\text{CCH}_2$), 3.04 м и 3.38 м (2H, NCH_2), 3.44–4.33 м (4H, OCH_2), 6.51 д (1H, $=\text{CH}$, $^3J_{\text{PH}}$ 18.9 Гц), 6.95–7.1 м (14H, Ar). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} –73.0 м. д. Продукт гидролиза (VII) представлен в спектре ЯМР ^1H сигналом протона $=\text{CH}$ (0.14H) при δ 7.70 м. д. ($^3J_{\text{PH}}$ 24.4 Гц), а в спектре ЯМР ^{31}P – сигналом с химическим сдвигом δ_{P} 7.8 м. д.

Авторы выражают благодарность Т. В. Гончар за участие в выполнении экспериментальной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00648).

Список литературы

- [1] Trishin Yu.G., Chistokletov V.N., Petrov A.A. // Sov. Sci. Rev. (B). 1991. Vol. 15. Pt 5. P. 1.
- [2] Наместников В.И., Тришин Ю.Г., Бельский В.К. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 1404.
- [3] Тришин Ю.Г., Наместников В.И., Бельский В.К. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 5. С. 767.
- [4] Тришин Ю.Г., Наместников В.И., Бельский В.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 1. С. 125; Trishin Yu.G., Namestnikov V.I., Bel'skii V.K. // Rus. Chem. Bull. Int. Ed. 2000. Vol. 49. N 1. P.129. DOI: 10.1007/BF02499078.
- [5] Тришин Ю.Г., Наместников В.И., Гончар Т.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 7. С. 1590; Trishin Yu.G., Namestnikov V.I., Gonchar T.V. // Rus. Chem. Bull. Int. Ed. 2005. Vol. 54. N 7. P. 1637. DOI: 10.1007/s11172-006-0016-6.
- [6] Платонов А.Ю., Тростянская И.Г., Казанкова М.А., Чистоклетов В.Н. // ЖОХ. 1982. Т. 52. Вып. 2. С. 268.
- [7] Ramirez F., Patwardhan A.V., Kugler H.J., Smith C.P. // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89. P. 6276. DOI: 10.1021/ja01000a051; Ramirez F., Gubati A.S., Smith C.P. // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89. P. 6283. DOI: 10.1021/ja01000a052.
- [8] Наместников В.И., Тамм Л.А., Тришин Ю.Г., Чистоклетов В.Н. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 6. С. 1412; Ерофеева М.Р., Тришин Ю.Г., Чистоклетов В.Н. // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 9. С. 2146; Наместников В.И., Тришин Ю.Г., Тамм Л.А., Чистоклетов В.Н. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 3. С. 510; Сенюх С.М., Наместников В.И., Тришин Ю.Г., Чистоклетов В.Н. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 8. С. 1926; Тришин Ю.Г., Афанасов А.Ф., Литвинов И.А., Наумов В.А., Чистоклетов В.Н. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 11. С. 2446.
- [9] Huisgen R., Seidel M., Wallbillich G., Knupfer H. // Tetrahedron. 1962. Vol. 17. N 1–2. P. 3. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)99001-5.
- [10] Титце Л. Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1999. 704 с.