

УДК 547.718'118'122.07+543.422.27+541.63

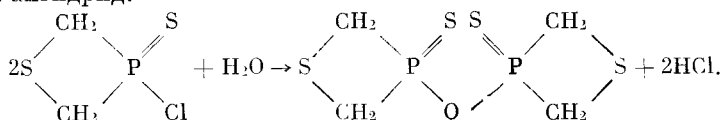
ХИМИЯ

Р. П. АРШИНОВА, Т. А. ЗЯБЛИКОВА,
Э. Х. МУХАМЕТЗЯНОВА, И. М. ШЕРМЕРГОРН

СИНТЕЗ, СПЕКТРЫ Я. М. Р., ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И КОНФОРМАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ТИАФОСФЕТАНА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 11 X 1971)

Пространственная структура четырехчленных фосфорсодержащих гетероциклов ранее почти не исследовалась. Нами изучены конформации некоторых производных 1,3-тиафосфетана, которые легко образуются при конденсации бис-(хлорметил)-фосфиновой кислоты с сульфидом натрия в щелочной среде или при щелочном гидролизе бис-(хлорметил)-тиофосфиновой кислоты (¹, ²). Были получены также новые производные этого класса соединений, для чего обработкой 3-оксо-3-хлор-1,3-тиафосфетана пятисернистым фосфором синтезирован 3-тионо-3-хлор-1,3-тиафосфетан. При взаимодействии обоих хлорангидридов со спиртами, фенолами и диметиламином в присутствии основания получены соответствующие эфиры и амиды. При нагревании тиохлорангидрида в смеси воды и диоксида получается ангидрид:



Конденсацией окиси метил-бис-(хлорметил)-фосфина с сульфидом натрия синтезирован 3-оксо-3-метил-1,3-тиафосфетан. Константы полученных сое-

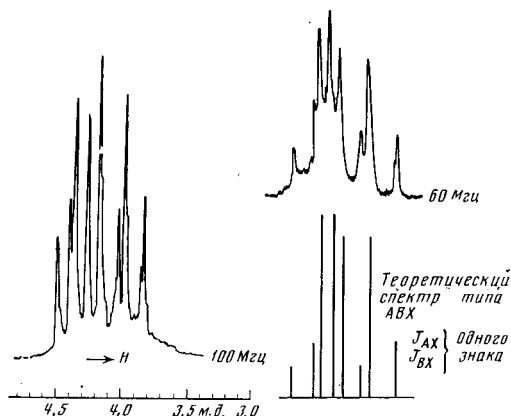


Рис. 1. Спектры п.м.р. 3-оксо-3-хлор-1,3-тиафосфетана

динений приведены в табл. 1. В табл. 2 суммированы параметры спектров я.м.р. H^1 и P^{31} , полученных ранее и синтезированных вновь производных 1,3-тиафосфетана. Значения $\delta_{P^{31}}$ всех соединений подтверждают правильность ближайшего окружения четырехкоординированного атома фосфора. На рис. 1 в качестве примера рассмотрены спектры п.м.р. 3-оксо-3-хлор-1,3-тиафосфетана (VI), снятые при 60 и 100 МГц. Эти спектры соответ-

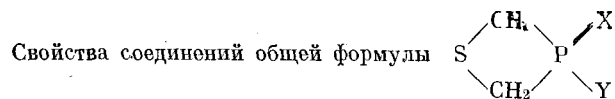
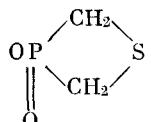
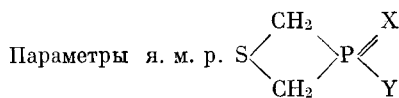


Таблица 1

X	Y	Выход, % от теоретич.	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C (растворитель)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D	P, %	C, %	H, %
O	OC ₆ H ₅	86,6	115—117 (5·10 ⁻²)	44—46	1,5868	—	—	15,19 15,47	47,77 47,99	4,34 4,53
O	N(CH ₃) ₂	83,6		70—72 (петрол. эфир.)	—	—	—	20,22 20,49	31,91 31,81	7,00 6,67
O	CH ₃	34	69—70 (4·10 ⁻²)	37—38	1,5518	1,3133	29,70 29,95	24,89 25,37	29,70 29,50	6,00 5,77
S	Cl	64,8	114—115 (10)		1,6635	1,5264	38,55 38,06	19,23 19,53	14,91 15,14	2,50 2,54
S	OCH ₃	75	50—52 (4·10 ⁻²)		1,6048	1,3466	39,43 39,08	19,85 20,09	23,33 23,36	4,63 4,57
S	OCD ₃	70	49—51 (4·10 ⁻²)		1,6040	1,3709	39,42 39,09	19,60 19,58	23,11 22,91	4,96 4,78*
S	OC ₆ H ₅	78	112—113 (4·10 ⁻²)		1,6385	1,3216	58,87 58,58	14,08 14,32	44,20 44,43	4,20 4,19
S	OC ₆ H ₄ NO _{2-n}	64		99—100 (спирт)	—	—	—	11,86 11,86	36,95 36,78	3,43 3,08
S	N(CH ₃) ₂	84,5	81—83 (4·10 ⁻²)		1,6140	1,2664	46,02 45,91	18,42 18,52	28,83 28,73	6,25 6,02
S		53		132—133 (хлорбензол)	—	—	—	23,48 23,62	18,11 18,31	3,29 3,07

Примечание. Для элементного анализа числа над чертой — найдено, под чертой — вычислено.

* Расчет велся с учетом того, что при сжигании получается 2 мол. H₂O и 1,5 мол. D₂O.



Соединение	Заместители	δCH_2 , м. д.	$-^2J_{\text{PH}}$, гц	$-^2J_{\text{HH}}$, гц	$\delta_{\text{P}^{31}}$ (85% H_3PO_4), м. д.	Концентрация вещества и стандартов, %
I	X=O Y=OCD ₃	3,71 3,85	17,0 13,8	13,0	-40	10 в CCl ₄ 5 TMC
II	X=O Y=OCH ₃	3,71 3,85	17,0 13,8	13,0	-40	То же
III	X=O Y=OC ₂ H ₅	3,71 3,86	17,3 12,2	13,0	-36	35 в CCl ₄ 5 C ₆ H ₆ 5 TMC
IV	X=O Y=OC ₆ H ₅	3,56 3,77	12,1 13,7	13,0	-38	То же
V	X=O Y=ONa	3,55 3,55	15,0 15,0	—	-32	40 в D ₂ O 10 C ₆ H ₆ 10 TMC
VI	X=O Y=Cl	4,02 4,35	19,4 8,8	14,0	-44	40 в SOCl ₂ 5 C ₆ H ₆ 5 TMC
VII	X=O Y=N(CH ₃) ₂	3,76 3,85	14,0 9,5	13,0	-38	35 в CHCl ₃ 5 TMC
VIII	X=O Y=CH ₃	3,40 3,75	14,1 8,9	13,0	-42	35 в CCl ₄ 5 TMC
IX	X=S Y=OCD ₃	3,76 3,76	12,5 12,5	—	-100	10 в CCl ₄ 5 TMC
X	X=S Y=OCH ₃	3,76 3,76	12,5 12,5	—	-98	То же
XI	X=S Y=OC ₆ H ₅	3,81 3,86	6,9 17,3	12,5	-94	» »
XII	X=S Y=OC ₆ H ₄ NO _{2-n}	3,66 3,66	10,5 10,5	—	-96	40 в CHCl ₃ 10 C ₆ H ₆ 10 TMC
XIII	X=S $\text{Y}=\text{O}-\text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{S}$	3,97 4,18	5,8 19,1	13,0	—	10 в CCl ₄ 5 TMC
XIV	X=S Y=Cl	3,88 3,99	18,0 5,5	13,0	-90	35 в CCl ₄ 5 C ₆ H ₆ 5 TMC
XV	X=S Y=N(CH ₃) ₂	3,75 3,94	13,0 12,7	13,0	-94	10 в CCl ₄ 5 TMC

вуют системе (AB)₂X, где А и В протоны одной метиленовой группы цикла, а X — спин ядра фосфора. Незквивалентность метиленовых протонов может иметь место как при плоской, так и при седлообразной конформации цикла из-за асимметричности атома фосфора.

Константы спин-спинового взаимодействия (к.с.с.в.) и химические сдвиги были получены путем сопоставления теоретически рассчитанных и экспериментальных спектров при $\nu_0 = 100$ Мгц. Для того чтобы определить, имеют ли к.с.с.в. между фосфором и протоном одинаковые или разные знаки, были рассчитаны спектры сильно связанных систем при $\nu_0 = 60$ Мгц. Сравнение теоретического спектра с экспериментальным (рис. 1) позволяет заключить, что константы $^2J_{\text{AX}}$ и $^2J_{\text{BX}}$ имеют одинаковые знаки, причем протон, резонирующий в меньшем поле, взаимодействует с меньшей константой.

В табл. 3 суммированы данные п.м.р. при разбавлении в бензоле. Сравнивая эти данные при переходе от бензола к четыреххлористому углероду

видим, что сигнал метиленовых протонов из области 3,0—3,5 м.д. для C_6H_6 сдвигается в область 3,5—4,0 м.д. для CCl_4 . Эти сдвиги обусловлены анизотропией магнитной восприимчивости бензола и возможностью образования комплексов бензола с исследуемым соединением⁽³⁾. Анализ изменений п.м.р. параметров от эффекта растворителя подтверждает приписание резонансных линий полученных соединений.

Достаточно эффективным при решении вопроса о пространственной структуре изученных соединений явился метод дипольных моментов (д.м.). Экспериментально определенные величины д.м. некоторых производных 1,3-тиафосфетана следующие: VI ($X=O$, $Y=Cl$) 2,80; II ($X=O$, $Y=OCH_3$) 2,76; IV ($X=O$, $Y=OC_6H_5$) 2,80; XIV ($X=S$, $Y=Cl$) 2,18; X ($X=S$, $Y=OCH_3$) 2,68; XI ($X=S$, $Y=OC_6H_5$) 2,65; XII ($X=S$, $Y=OC_6H_5NO_2-n$) 3,98D. Расчет д.м. различных конформаций для 3-хлор-3-тионо-1,3-тиафосфетана (XIV) показал, что минимальным д.м. (2,17D)

Таблица 3

Параметры п.м.р. при разбавлении в бензоле

Соединение	Концентрация, %	δ_{CH_2} , м. д.	$-^1J_{PCH}$, гц	$-^2J_{HN}$, гц
IX	3 Вещество	3,15	15,7	12,5
	5 TMC	3,30	9,8	
XI	5 Вещество	3,43	14,0	—
	5 TMC	3,43	14,0	
XIV	5 Вещество	3,23	17,5	13,0
	5 TMC	3,47	5,1	
XV	5 Вещество	3,30	10,7	13,0
	5 TMC	3,49	8,8	

обладает конформация седла с двугранным углом $\theta = 135-145^\circ$, где тионофосфорильная группа занимает экваториальное положение, причем этот минимальный д.м. равен экспериментальному. Вычисленная константа Керра для конформации с углом $\theta = 135^\circ$, равная $206 \cdot 10^{-12}$, также совпадает с экспериментальной ($205 \cdot 10^{-12}$). Для соединения VI сравнение опытных д.м. с вычисленными показывает, что молекула либо имеет плоский цикл (д.м. 2,70D), либо существует как смесь двух форм с углом $\theta = 140-150^\circ$ при экваториальном положении фосфорильной группы и с θ больше 180° ($P=O$ аксиальна). Последнее предположение согласуется с данными электронографических исследований⁽⁴⁾.

Для О-алкильных и О-арильных производных 1,3-тиафосфетана опытному значению д.м. отвечают д.м., вычисленные для структур с экваториальными фосфорильной и тионофосфорильной группами и цис-расположением OR-связи относительно этих групп, угол θ составляет величину порядка $165-175^\circ$.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. Б. А. Арбузову, А. Н. Верещагину, С. Г. Вульфсону, Ю. Ю. Самитову за помощь, оказанную при выполнении данной работы.

Институт органической и физической химии

им. А. Е. Арбузова Академии наук СССР

Научно-исследовательский институт химии

им. А. М. Бутлерова

при Казанском государственном университете

им. В. И. Ульянова-Ленина

Казанский государственный ветеринарный институт

им. Н. Э. Баумана

Поступило

8 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Гилязов, Т. А. Зябликова, и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1177. ² Н. В. Ивасюк, И. М. Шермергорн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 481. ³ Н. Бхакка, Д. Уильямс, Применения ЯМР в органической химии, М., 1966. ⁴ В. А. Наумов, В. Н. Семашко, ДАН, 200, № 4 (1971).