

Р. Г. КОСТЯНОВСКИЙ, Ю. И. ЭЛЬНАТАНОВ, К. С. ЗАХАРОВ,
Л. М. ЗАГУРСКАЯ

**ПИРАМИДАЛЬНАЯ КОНФИГУРАЦИЯ АТОМОВ ФОСФОРА
И МЫШЬЯКА В АЦИЛФОСФИНАХ И -АРСИНАХ**

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 12 VII 1974)

Путем установления пирамидальной конфигурации гетероатомов в ацилфосфинах и -арсинах в данной работе доказано их принципиальное отличие от азотных аналогов — амидов. Ацильные производные Р, As и Sb мы уже рассматривали ранее с точки зрения ослабления сопряжения амидного типа (¹⁻⁶). В отличие от амидов по спектрам н.м.р. соединений MeCOOR_2 , R-Me, трет.-Bu при Э-Р (¹), As (⁵) и Sb (⁶) наблюдается эквивалентность протонов заместителей R в широком температурном интервале, что исключает возможность расположения R₂Э в плоскости группы MeCO. В случае $\text{CF}_3\text{COP}(\text{CMe}_3)_2$ (I) (т. кип. 50°/5 мм, $\nu(\text{CO})$ 1700 cm^{-1}) сигналы Me_3C (δ 1,21 м.д.) не расщепляются при -90° в CH_2Cl_2 (J_{PCSP} 13,2 гц) и при -110° С в CHFCl_2 (J_{PCSP} 12,8 гц). Доказательство пирамидальной конфигурации фосфора в ацилфосфине (II) (табл. 1) было получено на основании неэквивалентности диастереотопных метиленовых протонов (²). Указанные результаты и данные по соединениям VI, VII (³) и XV—XVIII (табл. 1, рис. 1—3) однозначно исключают альтернативную возможность заторможенного вращения вокруг связи PC(O) (а не заторможенной инверсии фосфора), которую обсуждали Эган и Мислоу, впервые изучавшие д.я.м.р. ацилфосфина IV (⁷). При наличии сопряжения амидного типа и плоской конфигурации фосфора в результате заторможенного вращения вокруг связи P—C(O) в VI и VII были бы неэквивалентны бензильные группы и протоны CH_2 -группы дали бы спектр типа $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ с $J_{\text{AB}} \sim 0$. При этом в случае II, XV—XVIII протоны CH_2 одной бензильной группы S-цис- и -транс-изомеров были бы представлены набором A_2X - и B_2X -спектров. Вместо этого всегда наблюдаются спектры типа ABX (AB при развязке от ³¹P) (рис. 1—3). Найденные по двум индикаторным группам (изо-Pr и CH_2), параметры инверсии фосфора в XV очень близки и согласуются с данными для IV—VI, X—XII и XVI (табл. 1). На примере XVI впервые исследована инверсия фосфора со связью PH при строгом исключении протонного обмена. В (⁴) нами показано, что инверсия фосфора в ацилфосфинах затрудняется с увеличением +M-эффекта заместителя при карбонильной группе, т. е. при конкурентном ослаблении сопряжения CO с электронной парой фосфора в плоском переходном состоянии (соединения XIII, XIV, табл. 1). Исходя из этого синтезированы производные XVII и XVIII. В обоих случаях получены диастереомеры в соотношении 1 : 1, которое не изме-

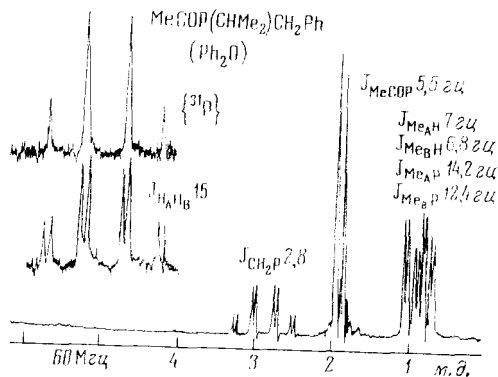


Рис. 1

| Соединение | Растворитель | Наблю- даемая группа | T _c , °C | ΔG^\ddagger , ккал/ моль | Источ- ник |
|--|---|----------------------------|---------------------|--|---------------|
| II. MeCOP(Me)CH ₂ Ph | C ₂ F ₃ Cl ₃ | CH ₂ (ABX) | при 20 | — | (2) |
| III. MeCOPMe ₂ | | расчет CND0/2 | — | 22 | (7) |
| | | То же | — | 22,6 ^а | (8) |
| | | » » | — | 35,6 ^б | (8) |
| IV. MeCOP (<i>изо</i> -Pr)Ph | α -Br—C ₁₀ H ₇ | <i>изо</i> -Pr | 110 | 19,4 | (7) |
| V. PhCH(OMe)COP(Me)Ph | ? | MeO | 100 | 19,4; 19,3 | (7) |
| VI. MeCOP(CH ₂ Ph) ₂ | α -Br—C ₁₀ H ₇ | CH ₂ | 118 | 19,6 | (3) |
| VII. CF ₃ COP(CH ₂ Ph) ₂ | То же | То же | 55 | 16,2 | (3) |
| VIII. CF ₃ COP (<i>изо</i> -Pr) ₂ | CF ₂ ClCFCl ₂ | <i>изо</i> -Pr | 9 | 16,1 | (4) |
| IX. (CF ₃) ₂ CHCOP (<i>изо</i> -Pr) ₂ | То же | То же | 23 | 16,3 | (4) |
| X. MeCOP (<i>изо</i> -Pr) ₂ | α -Br—C ₁₀ H ₇ | » » | 56 | 17,8 | (4) |
| XI. трет.-BuCOP (<i>изо</i> -Pr) ₂ | Ph ₂ O | » » | 75 | 19,9 | (4) |
| XII. PhCOP (<i>изо</i> -Pr) ₂ | Тò же | » » | 71 | 19,4 | (4) |
| XIII. MeOCOP (<i>изо</i> -Pr) ₂ | » » | » » | 148 | 24,0 | (4) |
| XIV. Me ₃ NCOP (<i>изо</i> -Pr) ₂ ^в | » » | » » | 195 | 26,1 | (4) |
| XV. MeCOP (<i>изо</i> -Pr)CH ₂ Ph ^Г | » » | » » | 72,5 115,5 | 19,6 19,7 | — |
| XVI. трет.-BuCOPHCH ₂ Ph ^Д | » » | То же | 150 | 21,9 | — |
| XVII. MeCH(Ph)NHCOP (трет.-Bu)CH ₂ Ph ^е | » » | MeCH | >120 | >22,0 | — |
| XVIII. MeCH(COOMe)OCOP (трет.-Bu)CH ₂ Ph ^Ж | » » | То же | 117 | 22,7 | — |
| | » » | CMe ₃ | 139 | 22,9 | — |
| XIX. CF ₃ COAs (<i>изо</i> -Pr) ₂ ^з | » » | <i>изо</i> -Pr | >200 | >26,0 | — |
| XX. (CF ₃) ₂ CHCOAs (<i>изо</i> -Pr) ₂ ^И | » » | То же | >200 | >26,0 | — |

^а с учетом сопряжения COP; ^б без учета сопряжения COP; ^в для вращения вокруг CO—N; T_c 52° C. ΔG^\ddagger 16,7 ккал/моль; ^Г из *изо*-Pr(PhCH₂)PH (т. кип. 67° (3 мм) и MeCOCl, выход 61%, т. кип. 103 (3 мм), ν (CO) 1668 см⁻¹ (мол. слой); ^Д из PhCH₂PH₂ и Me₂CCOCl, выход 50%, т. кип. 85–86° (2 мм), n_D^{20} 1,5458, ν (CO) 1636 см⁻¹ (мол. слой), я. м. р. (60 Мгц, α -Br—C₁₀H₇, ГМДС) δ , м. д. 0,68 (Me₃C); 2,77 (H_A); 2,99 (H_B); 4,07 (PH); 7,96 (Ph); J, гц: Me₃CCOP 1,8; H_AH_B 14,0; H_ACPH 5,8; H_BCPH 6,7; H_P 220. Обмен протона исключен тем, что J_{H_PCPH} сохраняется без уширения всех сигналов вплоть до 200° C; ^е из трет.-Bu(PhCH₂)PH (т. кип. 67° (1,5 мм) и S—(+)-PhCH(Me)NCO (9) (т. кип. 98–99,5° (11 мм), $[\alpha]_D^{20}$ +2,24° (C 3,75 C₆H₆), выход 89%, т. пл. 45–48° (сырой продукт), $[\alpha]_D^{20}$ -49,75° (C 0,73 *n*-гептан), разлагается при 120–130° C; ^Ж из трет.-Bu(PhCH₂)PH, COCl₂ и R—HOСOP(Me)COOMe (т. кип. 53° (18 мм), n_D^{22} 1,4162; $[\alpha]_D^{20}$ -6,79 (C 2,84 *n*-гептан), выход 29%, т. кип. 115° (1 мм), ν (COP) 1690 см⁻¹, ν (COOMe) 1758 см⁻¹ (мол. слой), $[\alpha]_D^{20}$ -25,31 (C 0,64 *n*-гептан); ^з из (*изо*-Pr)₂AsH (т. кип. 37° (28 мм), n_D^{19} 1,4680) и CF₃COCl в присутствии триэтиламина в эфире, выход 89%, n_D^{21} 1,4378, я. м. р. (60 Мгц, C₆F₆, ГМДС) δ , м. д.: 0,92 (Me_A); 0,78 (Me_B); 1,96 (CHAS); J, гц: Me_ACH=Me_BCH 7,5; ^И из (*изо*-Pr)₂AsH и (CF₃)₂C=C=O в эфире, выход 60%, т. кип. 46° (1 мм) n_D^{19} 1,4125.

няется при нагревании и после охлаждения образцов. Соединение XVII кристаллизацией не удается разделить на диастереомеры (рис. 2). При перегонке в вакууме (5·10⁻² мм) соединение XVIII обогащается одним из диастереомеров (соотношение 54 : 46). Преобладающему изомеру условно приписана RS-конфигурация (рис. 3). Параметры инверсии фосфора в XVIII определены по слиянию сигналов трет.-Bu—P-групп RR- и RS-диастереомеров (два сигнала при развязке от ³¹P) и MeCH-групп ацильного остатка.

Таким образом однозначно доказана пирамидальная конфигурация фосфора в ацилфосфинах и предложен способ управления конфигурационной

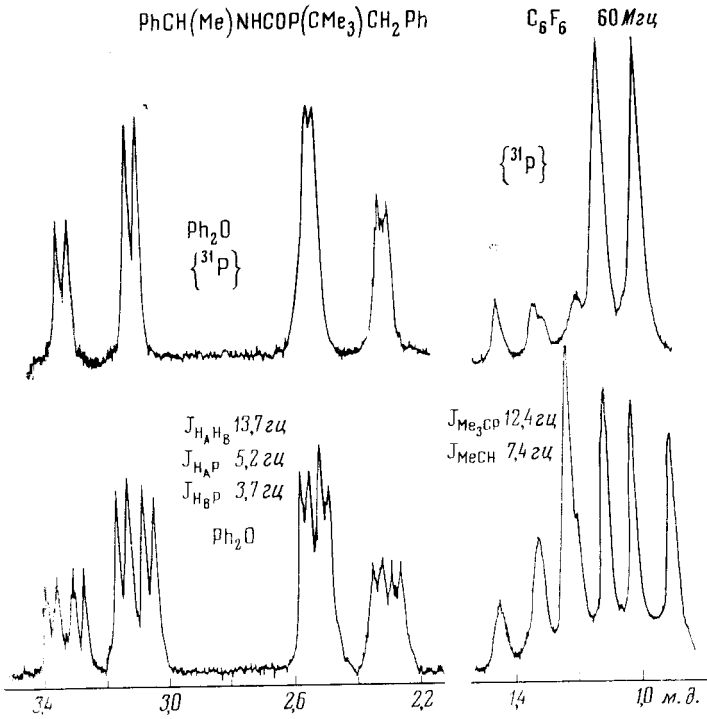


Рис. 2

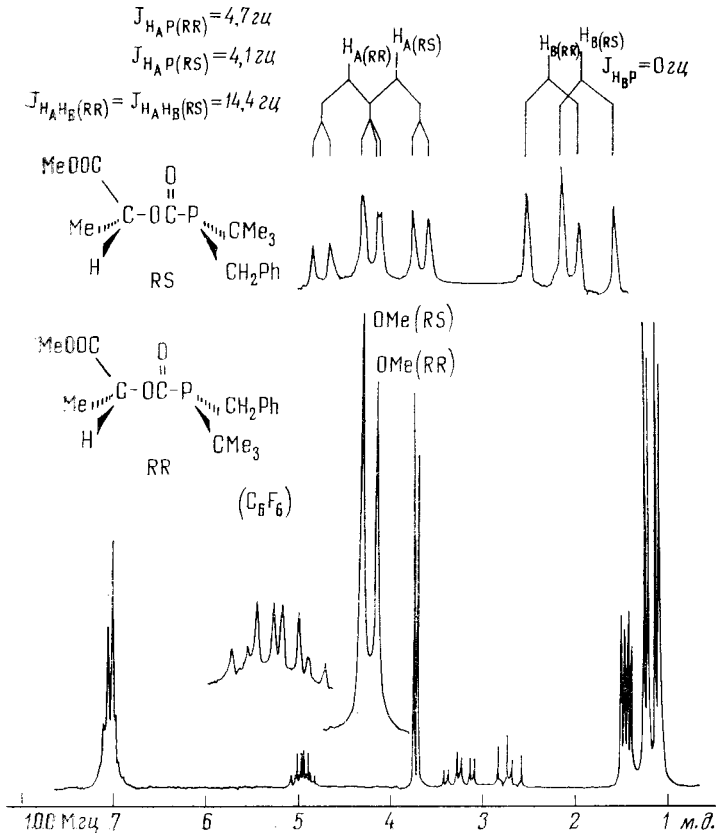


Рис. 3

стабильностью, позволяющий получать оптически активные ацилфосфины с хиральным атомом фосфора.

Высокая пирамидальная стабильность As в ациларсинах XIX (табл. 1) и XX (рис. 4) позволяет осуществить синтез оптически активных ациларсинов с хиральным атомом мышьяка.

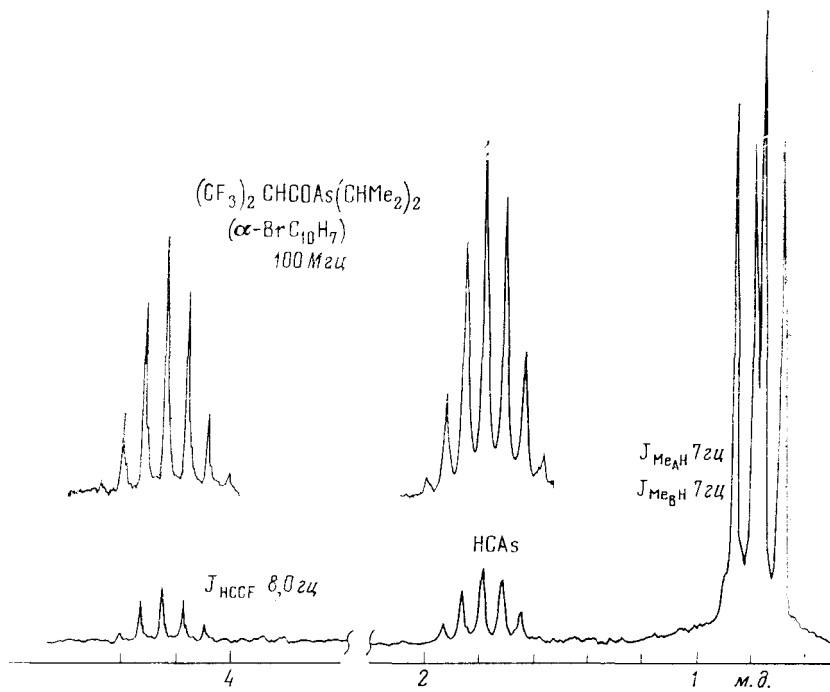


Рис. 4

Соединения I и XIX легко реагируют с бензиламином в метаноле (мгновенное обесцвечивание), при этом выделен $CF_3CONHCH_2Ph$ (т. пл. $72,5-73^\circ C$). Подобная реакция наблюдалась для $(PhCO)_3P$ с NH_3 при 20° (¹⁰), а для $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{COPR}_2$ ($R=Et, n\text{-Pr}$) с диэтиламином только при $180^\circ C$ (¹¹).

На основе указанной реакции возможно, по-видимому, кинетическое разделение несимметричных трифторацетиларсинов на энантимеры при взаимодействии с недостатком оптически активного амина.

Температурная зависимость спектров п.м.р. исследована на приборе JNM-C-60 НЛ. За предоставленную возможность работы на спектрометре авторы благодарны доктору Tetsuo Uchiyama (фирма JEOL).

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
12 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Г. Костяновский, В. В. Якишин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1399; 1968, 190, 391, 651; Tetrahedron, v. 24, 2995 (1968); ДАН, т. 188, 366 (1969).
- ² Р. Г. Костяновский, Ю. И. Эльманов, Влияние высших атомных орбиталей на физические и химические свойства соединений непереходных элементов (Тез. докл.), Рига, 1971, стр. 138.
- ³ Р. Г. Костяновский, Ю. И. Эльманов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1891.
- ⁴ Р. Г. Костяновский, А. А. Фомичев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1915.
- ⁵ Р. Г. Костяновский, В. В. Якишин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 677.
- ⁶ Р. Г. Костяновский, В. В. Якишин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 478.
- ⁷ W. Egan, K. Mislav, J. Am. Chem. Soc., v. 93, 1805 (1971).
- ⁸ A. Rauk, J. Andose et al., J. Am. Chem. Soc., v. 93, 6507 (1971).
- ⁹ T. Cairns, J. Am. Chem. Soc., v. 63, 871 (1941).
- ¹⁰ R. Tuka, E. Plazek, Roczn. Chem., v. 35, 183 (1961).
- ¹¹ K. Issleib, O. Löw, Zs. anorg. u. allgem. Chem., v. 346, 241 (1966).