

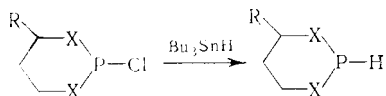
Э. Е. НИФАНТЬЕВ, А. А. БОРИСЕНКО, А. И. ЗАВАЛИШИНА,
С. Ф. СОРОКИНА

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПЕРВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ
2-Н-1,3,2-ДИТИА- И -ДИАЗАФОСФОРИНАНОВ**

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 2 VII 1974)

Развитие стереохимии шестичленных фосфорсодержащих гетероциклов привело к глубокому изучению пространственной структуры 1,3,2-диоксафосфоринанов. В настоящее время встал вопрос о распространении исследований на родственные гетероциклы, в которых кислород заменен азотом или серой, т. е. системы, характеризующиеся существенно своеобразными электронными эффектами. Настоящая работа посвящена синтезу и изучению методом я.м.р. на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P стереохимии простейших представителей 1,3,2-дитиа- и 1,3,2-диазафосфоринанов, имеющих в качестве заместителя у фосфора только атом водорода. С химической точки зрения такие производные являются полными тиоэфирами и амидами фосфорноватистой кислоты. Следует отметить, что химия средних производных фосфорноватистой кислоты находится еще в стадии становления, так как до настоящего времени были получены только ее эфиры ($^{1-3}$). Таким образом, синтез тиоэфиров и амидов фосфорноватистой кислоты представляет собой новый этап в развитии химии фосфорорганических соединений.

Мы синтезировали 4-метил-2Н-1,3,2-дитиафосфоринан (I) и 1,3-дигрет.-бутил-2Н-1,3,2-диазафосфоринан (II) путем восстановления соответствующих хлорангидридов трибутилстаннано по методу (2):



I. R=CH₃, X=S. Выход 56%; т. кип. 75—76° (1 мм); n_D^{20} 1,591; $^1J_{\text{P-H}}$ 202 гц; δ_{P} н 6,12 м.д.

Найдено %: С 31,40; Н 6,43; Р 20,0
C₄H₈S₂P. Вычислено %: С 31,6; Н 5,92; Р 20,4

II. R=H, X=N — трет.-Бу. Выход 90%; т. кип. 63—64° (1 мм); n_D^{20} 1,4815; $^1J_{\text{P-H}}$ 214 гц; $\delta_{\text{P-H}}$ 5,70 м.д.

Найдено %: С 60,92; Н 11,5; Р 14,42; N 13,10
C₁₁H₂₃N₂P. Вычислено %: С 61,11; Н 11,58; Р 14,35; N 12,97

Производные I и II легко окисляются с образованием соответствующих гидрофосфорильных соединений и взаимодействуют с диэтиламино и четыреххлористым углеродом по Годду — Аттертону.

Изучение стереохимии производных фосфорноватистой кислоты I и II проведено при сопоставлении с некоторыми родственными гетероциклами: 2-хлор-(III), 2-этоксип-4-метил-1,3,2-дитиафосфоринаном (IV); 2-хлор-(V), 2-этоксип-1,3-дигрет.-бутил-1,3,2-диазафосфоринаном (VI).

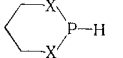
В протонных спектрах соединений I и II наблюдаются дублетные сигналы, положение и расщепление которых характерно для систем с протоном, непосредственно связанным с трехкоординационным атомом фос-

Соединение	Химические сдвиги, м.д.				Константы связи, гц								
	$\Pi_{4,6}^{AKB}$	$H_{4,6}^{AKC}$	H_5^{AKC}	H_5^{OKB}	4a4e	5a5e	4a5a	4a5e	4e5a	4e5e	4aP	4eP	5eP
II	3,51	2,92	1,86	1,52	-13,0	-12,8	11,6	3,0	4,2	3,3	2,6	3,4	0,6
VI	2,82	3,23	1,77	1,77	-11,8	-12,5	13,2	5,7	4,9	4,9	2,8	5,4	1,0

фора. В спектрах я.м.р. ^{31}P наблюдается аналогичное расщепление. Приводим значения химических сдвигов ^{31}P для исследованных соединений:

Соединение	I	II	IIIa	IIIб	IVa	IVб	V	VI
$\delta_{я.р.}$	4,5	-49,6	-139,4	-146,5	-145,2	-154,2	-153,0	-116,2

Для соединений III и IV под символами а и б приводятся химические сдвиги транс- и цис-изомеров, наличие которых установлено также спектрами я.м.р. 1H и ^{13}C . Отнесение их проведено на основании спектров я.м.р. ^{13}C и ^{31}P по аналогии с изомерами 2-алкокси-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринанов (^{4, 5}). Термодинамически более стабильными являются транс-изомеры. Обращает на себя внимание существенное сильнополюсное смещение сигналов я.м.р. ^{31}P для соединений I и II (по сравнению с соединениями, имеющими у фосфора Cl- или OC_2H_5 -группу) в область, более характерную для фосфинов. Однако это полностью соответствует электроотрицательности гетероатомов S и N. Мы сопоставили химические сдвиги фосфора для

соединений вида , где X=C, S, N, O с электроотрицательностью

гетероатомов X. Оказалось, что экранирование ядра P приблизительно линейно уменьшается с увеличением электроотрицательности атома X.

Результаты изучения спектров п.м.р. II и VI приведены в табл. 1.

Существенная неэквивалентность аксиальных и экваториальных протонов и значения констант спин-спинового взаимодействия показывают, что эти соединения находятся в жесткой конформации кресла. Следует отметить, что для II 4,6-экваториальные протоны резонируют в более слабом поле, чем 4,6-аксиальные, хотя для VI и других 1,3,2-диаза- (⁶) и 1,3,2-диоксафосфоринанов (⁷) наблюдается обратное расположение сигналов. Подобная инверсия химических сдвигов отмечена также для 4-метил-2H-1,3,2-диоксафосфоринана (³). Вероятно, эта особенность является общей для циклических производных фосфорноватистой кислоты.

Углеродные химические сдвиги (в слабое поле относительно тетраметилсилана) и константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C — ^{31}P для соединений I—VI приведены в табл. 2.

Одним из важных вопросов, решаемых в конформационном анализе фосфорсодержащих гетероциклов, является установление преимущественной ориентации заместителей у атома фосфора. Изучение спектров я.м.р. ^{13}C шестичленных циклических соединений показало, что аксиально ориентированные заместители вызывают сильнополюсное смещение γ -углеродных атомов на величину 5—7 м.д., тогда как для экваториальных заместителей величина сдвига не превышает 1,5 м.д. (^{8, 9}). Имея в распоряжении незамещенные у фосфора гетероциклы I и II, мы впервые определили значения γ -эффектов при замещении водорода у фосфора на Cl- и OC_2H_5 -группы (табл. 2). Результаты табл. 2 показывают, что для всех соединений наблюдается сдвиг резонанса γ -углеродных атомов в сильное поле. На этом основании можно сделать вывод об аксиальной ориентации заместителей у фосфора. Проведенный нами анализ спектров п.м.р. транс-изомера III и цис-изомера IV показал, что эти соединения находятся в конформации

Химические сдвиги ^{13}C (м.д.) и константы связи J ($^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}$) (Гц)

Соединение	Изомер*	Пара-метр	Химические сдвиги ^{13}C и J ($^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}$)				γ -Эффекты заместителя	
			C_4	C_5	C_6	4- CH_3	C_4	C_6
	a	δ J	43,9 9,4	36,7 1,2	36,5 9,2	26,3 4,3	0	0
	a	δ J	35,9 13,6	35,4 1,7	28,7 13,6	25,8 3,8	-8,0	-7,8
	б	δ J	39,3 13,0	31,7 1,2	22,8 12,8	25,1 1,2	-4,6	-13,7
	a	δ J	33,9 14,0	35,7 1,5	26,7 13,8	25,3 3,6	-10,0	-9,8
	б	δ J	37,1 11,3	33,0 1,3	22,2 12,1	24,7 0,5	-6,8	-14,3
			$\text{C}_{4,6}$	C_5	C_7	C_8	$\text{C}_{4,6}$	
		δ J	49,4 7,2	30,4 0,6	55,1 19,3	30,7 12,8	0	
		δ J	40,1 5,3	26,6 1,0	57,2 20,5	28,5 7,2	-9,3	
		δ J	38,7 3,9	28,4 0,6	54,6 20,8	30,2 15,6	-10,7	

* а — транс-изомер, б — цис-изомер.

кресла с экваториальной и аксиальной 4- CH_3 -группой, соответственно. Аксиальная ориентация 4- CH_3 -группы в цис-изомерах соединений III и IV подтверждается также большим γ -эффектом для углерода C_6 (свыше 13 м.д.) за счет влияния аксиально ориентированного заместителя у фосфора и 4- CH_3 -группы.

Спектры я.м.р. ^1H , ^{13}C и ^{31}P получены на спектрометре Varian XL-100-15.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VII 1974

Московский государственный педагогический
институт им. В. И. Ленина

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. Е. Нифантьев, Л. М. Маргеева, ЖОХ, т. 39, № 7, 1555 (1969). ² И. Ф. Луценко, М. В. Прокуркина, А. А. Борисенко, ДАН, т. 139, № 4, 828 (1970). ³ W. J. Stec, B. Uznanski, J. Michalski, Phosphorus, v. 2, 237 (1973). ⁴ C. Bodkin, P. Simpson, Chem. Commun., № 14, 829 (1969). ⁵ Э. Е. Нифантьев, А. А. Борисенко, И. М. Сергеев, ДАН, т. 208, № 3, 651 (1973). ⁶ R. O. Hutchins, B. E. Maryanoff et al., J. Am. Chem. Soc., v. 94, № 26, 9151 (1972). ⁷ D. W. White, G. K. McEwen et al., J. Magnetic Resonance, v. 4, № 1, 123 (1971). ⁸ D. K. Dalling, D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc., v. 89, № 25, 6612 (1967). ⁹ H. J. Schneider, V. Hoppen, Tetrahedron Letters, № 7, 579 (1974).