

УДК 547.512 ; 547.841.07

3,5-ДИАРИЛ-1,2-ОКСАТИОЛАН-2-ОКСИДЫ В РЕАКЦИИ С ТРИХЛОРИДОМ ФОСФОРА

Е.В. Григорьев, Л.Г. Сагинова

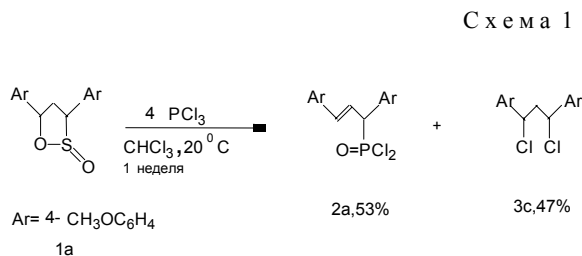
(кафедра органической химии)

3,5-Диарил-1,2-оксатиолан-2-оксиды (γ -сульфины), содержащие метокси-группы в ароматических фрагментах, реагируют с трихлоридом фосфора с образованием дихлорангидридов транс-1,3-диарилаллилфосфоновых кислот. В зависимости от условий реакции образуются также и 1,3-диарил-1,3-дихлорпропаны.

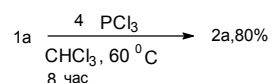
Ранее [1] было обнаружено, что реакция 3,5-бис(4-метоксифенил)-1,2-оксатиолан-2-оксида с трихлоридом фосфора приводит к образованию дихлорангидрида 1,3-бис(4-метоксифенил)аллилфосфоновой кислоты. Настоящая работа посвящена изучению реакций 3,5-бис(4-метоксифенил)-1,2-оксатиолан-2-оксида (1a), 5-(4-метоксифенил)-3-фенил-1,2-оксатиолан-2-оксида (1b) и 3,5-дифенил-1,2-оксатиолан-2-оксида (1c) с трихлоридом фосфора.

3,5-Диарил-1,2-оксатиолан-2-оксиды (γ -сульфины) 1a–c, синтезированные взаимодействием соответствующих 1,2-диарилциклопропанов с диоксидом серы, существуют в виде четырех диастереомеров А–D: А, цис-3,5-диарил-1,2-оксатиолан-(2,3-цис)-2-оксид; В, цис-3,5-диарил-1,2-оксатиолан (2,3-транс)-2-оксид; С, транс-3,5-диарил-1,2-оксатиолан-(2,3-цис)-2-оксид; D, транс-3,5-диарил-1,2-оксатиолан-(2,3-транс)-2 оксид [2]. В работе были использованы γ -сульфины 1a–c как в виде диастереомера А, так и в виде диастереомерной смеси А–D.*

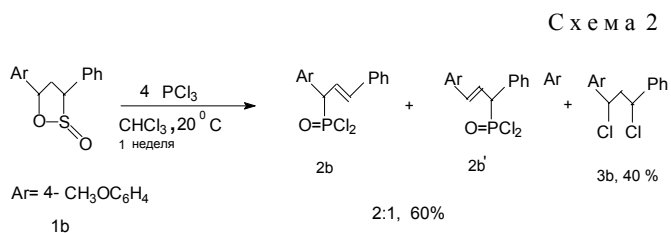
При изучении взаимодействия 3,5-бис(4-метоксифенил)-1,2-оксатиолан-2-оксида (1a) с четырехкратным избытком трихлорида фосфора оказалось, что реакция при 20°C протекает в течение недели с образованием смеси дихлорангидрида транс-1,3-бис(4-метоксифенил)аллилфосфоновой кислоты (2a, 53%) и эквимолярной смеси диастереомеров 1,3-бис(4-метоксифенил)-1,3-дихлорпропана (3c, 47%) (схема 1).



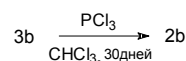
Кипячение сульфина 1a в растворе хлороформа в течение 8 ч повышает селективность реакции и приводит к образованию только продукта 2a (80%) [1]



5-(4-Метоксифенил)-3-фенил-1,2-оксатиолан-2-оксид (1b) реагирует с четырехкратным избытком трихлорида фосфора в хлороформе при 20°C в течение недели с образованием смеси дихлорангидридов 1-(4-метоксифенил)-3-фенилаллилфосфоновой кислоты (2b) и 3-(4-метоксифенил)-1-фенилаллилфосфоновой кислоты (2b') (60%, 2:1) и эквимолярной смеси диастереомеров трео/эритро-1-(4-метоксифенил)-3-фенил-1,3-дихлорпропана (3b, 40%) (схема 2).



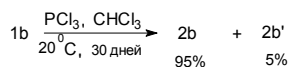
Анализ реакционной массы через месяц показал, что дихлорид 3b полностью превратился в продукт хлорфосфорилирования 2b:



В результате реакции, проведенной в течение недели в аналогичных условиях в отсутствие избытка трихлорида фосфора, образовалась смесь продуктов хлорфосфорилирования 2b+2b' (50%, 70:30) и дихлорида 3b, 50%. В спектре ЯМР ¹H наблюдались сигналы протонов в виде дублета дублетов при 4.486 (2b) и 4.493 (2b') м.д., а в спектре ЯМР ³¹P — два

*Оказалось, что стереохимия сульфинов не влияет на состав продуктов реакции.

синглета при 46.7 (2b) и 46.3 (2b') м.д. Проведение этой реакции в тех же условиях в течение месяца привело к образованию основного изомера хлорфосфорилированного продукта 2b, 95%.



Основному изомеру продукта приписана структура 2b на основании того, что в спектре ЯМР¹³C этого соединения (см. экспериментальную часть) обнаружена КССВ ⁴J_{C-P} сигнала ароматических углеродов (114.8 м.д.) в *орто*-положении по отношению к *метокси*-группе, наблюдавшаяся в спектре ЯМР¹³C соединения 2a [1]. Кроме того, сигнал ¹³C ЯМР атомов углерода двойной связи в β-положении по отношению к ароматическому заместителю (120.38 м.д.) смещены в слабое поле по сравнению с аналогичными сигналами в спектре соединения 2a (117.93 м.д.), вследствие отсутствия донорного заместителя в ароматическом фрагменте. Сигналы протонов двойной связи изомера 2b' (6.41 и 6.74 м.д.) смещены в сильное поле по сравнению с сигналами изомера 2b (6.53 и 6.78 м.д.) под влиянием *метокси*-группы в *пара*-положении арильного заместителя. В соединении 2a химические сдвиги протонов двойной связи составляют 6.39 и 6.72 м.д. Кипячение раствора сульфина 1b в хлороформе в избытке трихлорида фосфора оказалось неэффективным, так как сопровождалось сильным осмолением. 3,5-Дифенил-1,2-оксатиолан-2-оксид 1c не взаимодействовал с трихлоридом фосфора ни при 20°C, ни при длительном кипячении в хлороформе с избытком реагента.

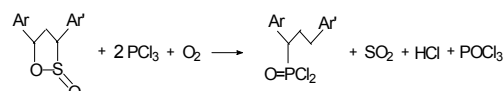
Полученные данные позволяют предполагать, что изученные реакции являются окислительным хлорфосфорилированием γ-сульфинов под действием трихлорида фосфора и молекулярного кислорода, протекающие по радикальному механизму [3–5]. В пользу этого свидетельствуют факты, что в отсутствие кислорода, а также на воздухе в присутствии ловушки радикалов 2,4,6-три-*трет.* бутилфенола реакция сульфина 1b с трихлоридом фосфора не идет.

Закономерности, наблюдаемые при протекании реакций, позволяют предположить, что взаимодействие сульфинов 1a и 1b с трихлоридом фосфора происходит по двум направлениям: с образованием хлорфосфорилированного продукта (2a или 2b) и с образованием 1,3-диарил-1,3-дихлорпропанов (3a или 3b). В реакции сульфина 1b образующийся дихлорид 3b взаимодействует с избытком реагента, что приводит к получению соединения 2b. В результате оба направления реакции позволяют получить только один продукт. Взаимодействие сульфина 1a с трихлоридом фосфора сильно зависит от температуры: при 60°C

скорость образования фосфорилированного продукта 2a значительно превышает скорость образования дихлорида 3a, а при 20 °C скорости обоих процессов сравнимы. Было показано, что в отличие от дихлорида 3b, дихлорид 3a не реагирует с реагентом с образованием заметных количеств фосфорилированного продукта 2a в наших условиях (20–60 °C), поэтому дихлорид 2a не может рассматриваться как интермедиат в реакции сульфина 1a с трихлоридом фосфора, приводящей к образованию соединения 2a.

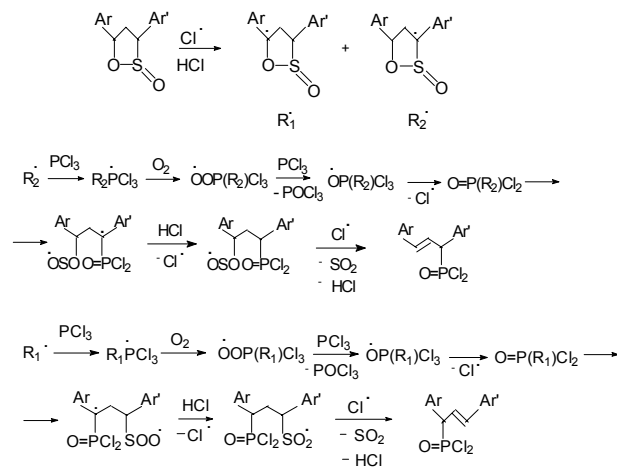
Реакцию окислительного хлорфосфорилирования γ-сульфинов можно представить схемой 3.

Схема 3



Из литературы известно, что окислительное фосфорилирование инициируется атакой радикала хлора Cl[•] [5]. Для γ-сульфинов в этих условиях предполагается образование двух изомерных радикальных интермедиатов R₁[•] и R₂[•] (см. схему 1), каждый из которых трансформируется в соответствующие продукты фосфорилирования 2b и 2b'. Образование продуктов 2b и 2b' можно представить схемой 4.

Схема 4



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H (400 МГц), ¹³C (100 МГц) и ³¹P (162 МГц) получены на спектрометре “Varian VXR-400” в CDCl₃ при 30°C.

3,5-Диарил-1,2-оксатиолан-2-оксиды 1a–с синтезированы из соответствующих 1,2-диарилциклопропанов реакцией с диоксидом серы по методикам [2, 6].

Взаимодействие 5-(4-метоксифенил)-3-фенил-1,2-оксатиолан-2-оксида (1b) с PCl₃

К раствору 0,053 г (0,19 ммоль) сульфина 1b диастереомера А в 10 мл хлороформа, очищенного от примеси этанола, прибавляют 0,07 мл (0,1 г;

0,7 ммоль) перегнанного PCl_3 и перемешивают при 20°C в течение недели. Смесь выливают в воду, органический слой отделяют, промывают 5%-м раствором NaHCO_3 , дважды водой и высушивают CaCl_2 . После отгонки растворителя остаток растворяют в CDCl_3 и по данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C определяют, что реакционная смесь состоит из 60% исходного сульфита в виде смеси диастереомеров А–D и 40% смеси (в соотношении 2:1) продуктов окислительного хлорфосфорилирования – дихлорангидридов 1-(4-метоксифенил)-3-фенилаллил-фосфоновой кислоты (2b) и 3-(4-метоксифенил)-1-фенилаллил фосфоновой кислоты (2b'). Реакционную смесь разбавляют хлороформом, добавляют еще 0,07 ммоль PCl_3 и перемешивают при 20°C в течение трех недель. Продукт выделяют, как описано выше. Реакционная смесь по данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{31}P состоит из 95% соединения 2b и 5% изомера 2b'. После отгонки растворителя реакционную смесь растворяют в 2 мл CHCl_3 и разбавляют диэтиловым эфиром. Выпавшие светло-желтые вязкие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают в вакууме. Получают смесь дихлорангидридов 2b+2b', выход 54 %. Найдено, %: С 56.44, Р 4.64. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{N}$. Вычислено, %: С 56.33, Н 4.43. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1615 (C=C), 1254 (P=O).

Дихлорангидрид 1-(4-метоксифенил)-3-фенилаллил-фосфоновой кислоты (2b). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 3.83(3H, с, CH_3O); 4.48(1H, д.д., $^3J_{\text{HH}}=9.0$, $^2J_{\text{HP}}=18.6$, СНР); 6.53(1H, д.т., $^3J_{\text{HH}}=16.0$, $^3J_{\text{HH}}=9.6$, $^3J_{\text{HP}}=9.6$, СН=); 6.78(1H, д.д., $^3J_{\text{HH}}=16.0$, $^4J_{\text{HP}}=7.4$, PhCH=); 6.96(2H, д., $^3J_{\text{HH}}=8.0$, CH_{Ar}); 7.30–7.43(7H, м., CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., J, Гц): 55.48 (CH_3O), 63.10 (д., $^1J_{\text{CP}}=90.2$, СНР); 114.82 (д., $^4J_{\text{CP}}=4.0$, CH_{Ar}); 120.44 (д., $^2J_{\text{CP}}=9.6$, СН=); 124.20 (д., $^2J_{\text{CP}}=8.9$, C_{Ar}); 126.91 (CH_{Ar}); 128.81 (д., $^5J_{\text{CP}}=5.6$, CH_{Ar}); 129.47 (CH_{Ar}); 130.68 (д., $^3J_{\text{CP}}=9.0$, CH_{Ar}); 135.84 (д., $^4J_{\text{CP}}=5.2$, C_{Ar}); 137.82 (д., $^3J=19.6$, СН=). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м.д.: 46.7.

Дихлорангидрид 3-(4-метоксифенил)-1-фенилаллил-фосфоновой кислоты (2b'). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 3.82(3H, с, CH_3O); 4.49(1H, д.д., $^3J_{\text{HH}}=9.6$, $^2J_{\text{HP}}=18.8$, СНР); 6.41(1H, д.д., $^3J_{\text{HH}}=16.0$, $^3J_{\text{HH}}=9.6$, $^3J_{\text{HP}}=9.6$, СН=); 6.74(1H, д.д., $^3J_{\text{HH}}=16.0$, $^4J_{\text{HP}}=7.2$, ArCH=); 6.96(2H, д., $^3J_{\text{HH}}=8.0$, CH_{Ar}); 7.30–7.43(7H, м., CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., J, Гц): 55.45 (CH_3O), 59.61 (д., $^1J_{\text{CP}}=103.0$, СНР); 114.25 (CH_{Ar}); 117.79 (д., $^2J_{\text{CP}}=10.4$, СН=); 137.55 (д., $^3J_{\text{CP}}=20.0$, СН=); 160.11 (CH_{Ar}); остальные сигналы перекрываются с сигналами основного изомера. Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м.д.: 46.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев Е.В., Сагина Л.Г. // ХГС. 2001. № 5. С. 703.
2. Новожилов Н.В., Сагина Л.Г., Григорьев Е.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1994. 35. С. 273.
3. Соборовский Л.З., Зиновьев Ю.М., Энглин М.А. // ДАН СССР. 1950. 73. № 2. С. 333.
4. Гуревич И.Е., Догадина А.В., Ионин Б.И., Петров А.А. // ЖОХ. 1993. 63. Вып. 1. С. 118.
5. Mayo F.R., Durham L.J., Griggs K.S. // JACS. 1963. 85. P. 3156.
6. Бондаренко О.Б., Бувич А.В., Воеводская Т.И., Сагина Л.Г., Шабаров Ю.С. // ЖОрХ. 1988. 24. С. 1937.

Поступила в редакцию 15.07.04

REACTIONS OF 3,5-DIARYL-1,2-OXATHIOLANE-2-OXIDES WITH PHOSPHORUS TRICHLORIDE

Ye.V. Grigoriev, L.G. Saginova

(Division of Organic Chemistry)

3,5-Diaryl-1,2-oxathiolan-2-oxides (γ -sultines) with methoxy-substituted aryl groups react with phosphorus trichloride giving dichloroanhydrides of trans-1,3-diarylallylphosphonic acids together with 1,3-diaryl-1,3-dichloropropanes depending on reaction conditions.