

СИНТЕЗ НОВЫХ 1,3,5-АЗАДИФОСФОРИНАНОВ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

© 2020 г. Э. И. Мусина*, Л. И. Мусин, И. А. Литвинов, А. А. Карасик

*Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Академика Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия
e-mail: elli@iopc.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2019 г.

После доработки 12 июля 2019 г.

Принято к печати 18 июля 2019 г.

Взаимодействием бис(фенилфосфанил)метана, параформальдегида, изопропиламина и бензгидриламина синтезированы новые 1-аза-3,5-дифосфоринаны в виде смеси *RR/SS*- и *RS*-изомеров.

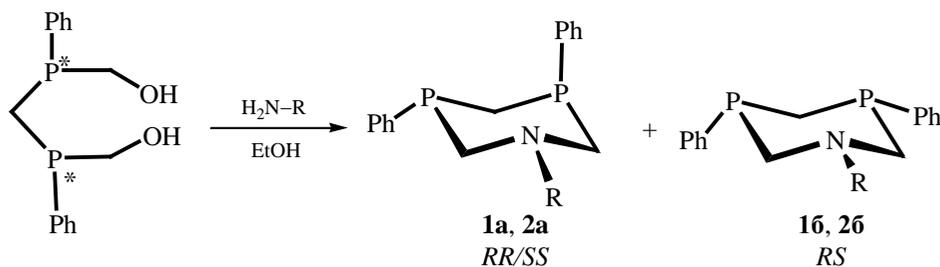
Ключевые слова: шестичленные гетероциклы, дифосфины, аминотетилфосфин, 1-аза-3,5-дифосфоринан

DOI: 10.31857/S0044460X20020092

Химия циклических аминотетилфосфиновых лигандов, содержащих дифосфиновый фрагмент, способный к хелатному связыванию с ионами переходных металлов, и внутрициклическую основную аминогруппу, взаимодействующую с протоном/водородом на различных стадиях каталитических процессов, вызывает значительный интерес с момента обнаружения высокой каталитической активности их комплексов с благородными переходными металлами (Ni, Co, Fe) в процессах электрохимического синтеза водорода и его окисления в топливных элементах [1–4]. Основным подходом к синтезу таких лигандов является реакция конденсации в трехкомпонентной системе, содержащей РН-фосфин или бисфосфин, формальдегид и вторичный амин или бисамин [5]. Данный подход позволил получать циклические и макроциклические аминотетилфосфины разного строения, с различным количеством донорных центров и т. д. Вышеуказанные реакции, всегда сопровождающиеся образованием лабильного RCH_2N -фрагмента, являются объектами динамической ковалентной химии [6, 7], и предполагают образование динамической системы из взаимопревращающихся продуктов, которые в конечном итоге приводят к выделению одного самого

термодинамически выгодного соединения. В то же время существуют так называемые кинетические ловушки, когда под воздействием внешних факторов или за счет меньшей растворимости из динамической системы выделяются продукты кинетического контроля. В частности, исследование взаимодействия 1,*n*-бис(арилфосфино)алканов ($n=2-5$) с формальдегидом и первичными аминами показало, что во всех случаях основными продуктами реакции являются P_4N_2 -макроциклические 14-, 16-, 18- и 20-членные аминотетилфосфины соответственно [8, 9]. Однако в случае $n=2$ образующиеся 14-членные макроциклы являются продуктами кинетического контроля и при растворении претерпевают достаточно быстрое обратимое превращение в 7-членные циклы [10–12]. При $n=3-5$ макроциклы являются термодинамически более устойчивыми, чем конкурирующие с ними 8-, 9- и 10-членные циклы, и при растворении претерпевают частичную стереоизомеризацию, а превращение в 8-членные циклы наблюдается только для 16-членных циклов ($n=3$) в небольшом количестве [13, 14]. Оказалось, что природа первичного амина также влияет на структуру образующегося продукта. Так, реакции 1,*n*-бисарилфосфиноалканов, где $n=2, 3$, с формальдегидом и первичными

Схема 1.



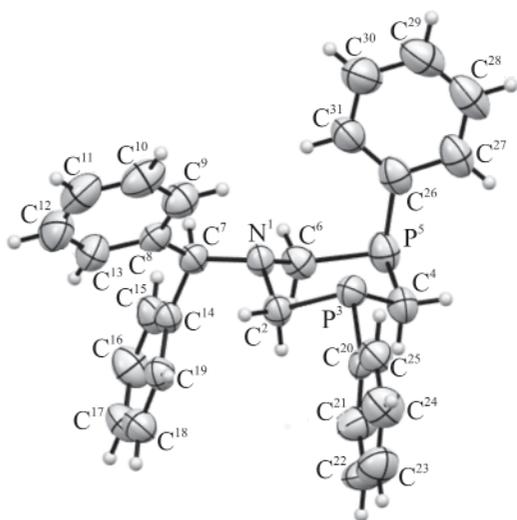
ариламинами всегда приводят к образованию 7- и 8-членных циклов соответственно [15–17], тогда как переход к более основным алифатическим аминам (алкил- и бензиламинам для $n = 3$) или только алкиламинам ($n = 2$) способствует образованию макроциклических продуктов [10–14].

Взаимодействие бис(фенилфосфанил)метана ($n = 1$) с параформальдегидом и аминами впервые было изучено нами на основе ароматических аминов – *n*-толуидина и анилина [18]. Как и для реакций с бисфосфинами ($n = 2, 3$), в результате взаимодействия образовывались лишь соответствующие 1,3,5-азадифосфоринаны в виде смеси *мезо*- и *рац*-изомеров, причем *RR/SS*-изомер преобладал. Обладая меньшей растворимостью, в чистом виде из реакционной смеси выделялся лишь *RS*-изомер. Однако до настоящего времени реакция конденсации бис[гидроксиметил(фенил)фосфанил]метана с высокоосновными алифатическими аминами не исследовалась, и оставался открытым вопрос, какие продукты будут образовываться в этом случае – 6- или 12-членные циклы? Следует отметить, что в литературе представлен лишь единичный пример синтеза тетрафосфинового 12-членного коранда как побочного продукта при получении оптически активного полифосфина окислительным сочетанием хиральных борановых комплексов метилфосфиновых олигомеров [19].

Для изучения влияния основности аминов на протекание этой реакции конденсации в данной работе были исследованы представители алкил- и бензилзамещенных аминов, в частности, изопропиламин и бензгидриламин (схема 1).

В спектрах ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ реакционных смесей бис[гидроксиметил(фенил)фосфанил]метана, полученного *in situ* из бис(фенилфосфанил)ме-

тана и параформа, с изопропиламином и бензгидриламином, значительно преобладали два узких сигнала в области $-40 \div -50$ м. д. с близким соотношением интегральных интенсивностей, свидетельствующих об образовании двух диастереомеров. В целом картина спектров ЯМР ^{31}P близка к описанной ранее для смеси *мезо*- и *рац*-изомеров 1,3,5-азадифосфоринанов [18]. Выделенные в виде прозрачной вязкой смолы соединение **1** и в виде белых кристаллов соединение **2** представляли собой также смесь диастереомеров, о чем свидетельствовало наличие двойного набора сигналов в спектрах ЯМР. Следует отметить двукратное преобладание *RR/SS*-изомера в выделенном продукте **2**, который в отличие от *рац*-изомеров арилзамещенных 1,3,5-азадифосфоринанов [18] обладает меньшей растворимостью по сравнению с *мезо*-формой. Хорошо известно, что диастереомеры обладают различными физико-химическими свойствами, и поэтому достаточно легко поддаются разделению. Так, методом дробной кристаллизации удалось выделить *рац*-изомер **2a** в практически чистом виде. Вычитание спектральных данных индивидуального изомера **2a** из спектра смеси изомеров позволило отнести сигналы, относящиеся к соединению **2b**. Оказалось, что, как и в случае арилзамещенных 1,3,5-азадифосфоринанов, сигналы *рац*-изомера регистрируются в спектрах ЯМР ^{31}P в более слабом поле при -39.8 и -39.7 м. д. для соединений **1a** и **2a** соответственно, тогда как для *мезо*-изомеров **1b** и **2b** – при -45.7 и -50.9 м. д. соответственно. Положение сигналов протонов и общий вид спектра в области регистрации метиленовых протонов цикла для каждого соответствующего изомера соединений **1** и **2** очень схожи, что позволяет сделать вывод об их близкой структуре. Во всех случаях метиленовые



Общий вид молекулы *RR/SS*-изомера **2a** в кристалле (CCDC 1938348). Эллипсоиды тепловых колебаний приведены с вероятностью 50%.

протоны цикла неэквивалентны и описываются в виде AA'BB' (AA'XX') системы. Стоит отметить значительное отличие положения сигналов метиленовых протонов цикла для разных изомеров. В частности, в случае *рац*-изомера протоны PCH₂P-фрагмента регистрируются в виде одной группы сигналов в более сильном поле при 2.02–2.04 м. д., тогда как в случае *мезо*-изомера они регистрируются в виде двух групп сигналов при 2.08–2.09 и 2.26–2.28 м. д. Протоны PCH₂N-фрагмента для *рац*-изомеров регистрируются в виде одной группы сигналов при 2.84–2.88 м. д. (**1a**) или в виде двух групп сигналов при 2.85 и 3.07 м. д. (**2a**), тогда как эти же протоны в *мезо*-изомерах проявляются при 2.42 и 3.09–3.15 м. д. (**1b**), 2.62 и 3.53–3.61 м. д. (**2b**).

Структура *RR/SS*-изомера **2a** подтверждена данными PCA (см. рисунок). Действительно, соединение **2a** представляет собой (*RR/SS*)-изомер 1-бензгидрил-3,5-дифенил-1-аза-3,5-дифосфоринана, в котором два атома фосфора имеют одинаковую конфигурацию. Гетероцикл имеет характерную для шестичленных циклов конформацию *кресло*, при этом один из фенильных заместителей при атомах фосфора расположен аксиально, а другой – экваториально (что и обеспечивает одинаковую конфигурацию атомов фосфора). Атом азота имеет тригонально-пирамидальную конфигурацию (сумма углов составляет 336.16°), бензгидрильный заместитель расположен экваториально.

Как уже упоминалось выше, в спектрах реакционных смесей значительно преобладали сигналы шестичленных циклов, наличие других слабых сигналов в этой же области могло свидетельствовать об образовании других циклических, в том числе макроциклических, продуктов. Однако все попытки сместить равновесие в сторону образования других продуктов (в частности, изменение условий реакции, порядка смешивания, растворителей) не приводило к желаемому результату, что свидетельствует о значительном термодинамическом преимуществе 6-членных циклов по сравнению с другими продуктами реакции. Растворение образца соединения **2**, содержащего около 85% *RR/SS*-изомера и 15% *RS*-изомера в дейтеробензоле и мониторинг образца в течение 1 месяца не показали изменений в изомерном составе, что свидетельствует о термодинамической предпочтительности *RR/SS*-изомера. Следует отметить, что, согласно квантово-химическим расчетам, *рац*-форма является более предпочтительной и для других несимметричных среднециклических аминометилфосфинов [15].

Таким образом, показано, что взаимодействие бис[гидрокси-метил(фенил)фосфанил]метана с высокоосновными алифатическими аминами приводит исключительно к 1,3,5-азадифосфоринанам, а не к потенциально возможным 12-членным 1,7-диаза-3,5,9,11-тетрафосфоациклододеканам, причем более термодинамически устойчивым является *рац*-изомер с *анти*-расположением неподеленных электронных пар хиральных атомов фосфора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проведены в атмосфере чистого сухого аргона или азота. Спектры ЯМР сняты на спектрометре MSL-400 Bruker при 400 (¹H) или 161 МГц (³¹P). Масс-спектры ионизации электро-распылением (ESI) получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия). Измерения проводили в режиме регистрации положительных ионов в диапазоне *m/z* от 300 до 1000.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов соединения **2a** проведен на автоматическом дифрактометре Bruker Smart APEX II CCD [графитовый монохроматор, λ(MoK_α) = 0.71073 Å, ω-сканиро-

вание, 296(2) К]. Монокристаллы соединения **2a** получены перекристаллизацией из смеси дихлорметан–этанол. Проведен полуэмпирический учет поглощения с помощью программы SADABS [20]. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXT 2014/4 [21] и уточнена вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELXL-2018/3 [22]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели *наездника*. Все расчеты проведены с помощью программ WinGX [23] и APEX2[24]. Все рисунки и анализ межмолекулярных взаимодействий выполнены с помощью программ PLATON [25].

Кристаллы соединения **2a** бесцветные, моноклинные, $C_{28}H_{27}N_1P_2$, $M = 439.45$; параметры элементарной ячейки: $a = 27.72(2) \text{ \AA}$, $b = 9.496(7) \text{ \AA}$, $c = 18.560(16) \text{ \AA}$, $\beta = 103.72(2)^\circ$, $V = 4746(6) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 1.230 \text{ г/см}^3$, $Z = 8$, пространственная группа $C2/c$. Угол сканирования $1.5^\circ < \theta < 26.00^\circ$, $\mu(\text{Mo}) = 0.199 \text{ мм}^{-1}$. Измерено 13321 отражение, 4471 независимое отражение, 2307 из которых с $I \geq 2\sigma$. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0.0747$ и $R_w = 0.1691$ по наблюдаемым рефлексам с $F > 2\sigma(F^2)$, $R = 0.1334$ и $R_w = 0.2118$ по всем 4471 отражениям, параметр подгонки 0.93.

Рентгеноструктурное исследование выполнено в Федеральном спектроаналитическом центре коллективного пользования Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН на базе Лаборатории дифракционных методов исследования.

1-Изопропил-3,5-дифенил-1-аза-3,5-дифосфоринан (1). К раствору бис(гидроксиметилфосфанил)метана, полученного нагреванием смеси 1.74 г (7.5 ммоль) бис(фенилфосфанил)метана и 0.45 г (15.0 ммоль) параформальдегида при 110°C до гомогенизации раствора, в 10 мл ДМФА добавляли изопропиламин (0.44 г, 7.5 ммоль) в 5 мл ДМФА. Реакционную смесь нагревали при 60°C в течение 15 ч. После охлаждения смесь перемешивали еще в течение 48 ч. После полного удаления растворителя образовалось белое прозрачное масло, представляющее собой смесь *RR/SS(рац)-* и *RS(мезо)-*изомеров соединения **1**. Выход 2.10 г (89%). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м. д. (J , Гц): 7.31–7.38 м (4H + 4H, *м-СН, рац + мезо*), 7.07–7.20

м (6H + 6H, *о,п-СН, рац + мезо*), 3.09–3.15 м (2H, PCN_2N , *мезо*), 2.84–2.88 м (2H + 2H + 1H, PCN_2N -*рац + PCN_2N-мезо + СН-мезо*, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$), 2.69 м (1H, *СН-рац*, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$), 2.44 уш. д (2H, PCN_2N -*рац*, $^2J_{\text{HH}} = 11.9$), 2.24 уш. д (1H, PCN_2N -*мезо*, $^2J_{\text{HH}} = 10.9$), 2.02–2.08 м (2H + 1H, PCN_2 , *рац + мезо*), 0.87 д (6H, CH_3 -*рац*, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$), 0.85 д (3H, CH_3 -*мезо*, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$), 0.82 д (3H, CH_3 -*мезо*, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6D_6), δ_P , м. д.: -39.8 (*рац*), -45.7 (*мезо*) (*рац:мезо* = 0.92:1). Масс-спектр (ESI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 315.1 (100.0) $[M]^+$. Найдено, %: С 68.62; Н 7.28; N 4.48; P 19.43. $C_{18}H_{23}NP_2$. Вычислено, %: С 68.56; Н 7.35; N 4.44; P 19.64.

1-Бензгидрил-3,5-дифенил-1-аза-3,5-дифосфоринан (2). К раствору бис(гидроксиметилфосфанил)метана, полученного нагреванием смеси 0.77 г (3.3 ммоль) бис(фенилфосфанил)метана и 0.2 г (6.7 ммоль) параформальдегида при 110°C до гомогенизации раствора, в 10 мл этанола добавляли бензгидриламин (0.67 г, 3.7 ммоль) в 5 мл спирта. Реакционную смесь нагревали при 60°C в течение 15 ч. После охлаждения белые кристаллы отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме. Выход 1.2 г (82%). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м. д. (J , Гц): 7.52 д. м (4H, *м-СН, мезо*, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$), 7.50 д. м (4H, *м-СН, рац*, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$), 7.28 уш. д (2H + 2H, Ph, *рац + мезо*), 7.22 уш. д (2H + 2H, Ph, *рац + мезо*), 6.96–7.17 м (12H, Ph, *рац + мезо*), 5.14 с (1H, Bzh, *мезо*), 4.42 с (1H, Bzh, *рац*), 3.53–3.61 м (2H, PCN_2N , *мезо*), 3.07 д. д (2H, PCN_2N -*рац*, $^3J_{\text{HH}} \approx ^2J_{\text{PH}} \approx 13.5$), 2.85 уш. д (2H, PCN_2N -*рац*, $^3J_{\text{HH}} \approx 13.5$), 2.62 уш. д (2H, PCN_2N -*мезо*, $^2J_{\text{HH}} = 12.5$), 2.26 уш. д (1H, PCN_2N -*мезо*, $^2J_{\text{HH}} = 11.0$), 2.09 д. д. д (1H, PCN_2N -*мезо*, $^2J_{\text{HH}} = 11.0$, $^2J_{\text{PH}} \approx ^2J_{\text{PH}} \approx 5.0$), 2.04 д. д. д (2H, PCN_2N -*рац*, $^2J_{\text{HH}} = 13.5$, $^2J_{\text{PH}} = 6.3$, $^2J_{\text{PH}} = 1.7$). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6), δ_C , м. д. (J , Гц): 142.2 д (*unco-C_N*, *рац*, $^3J_{\text{PC}} = 2.2$), 141.47 (*unco-C_N*, *мезо*), 139.62 д. д (*unco-C_P*, *мезо*, $^1J_{\text{PC}} = 5.1$, $^3J_{\text{PC}} = 3.9$), 139.40 д. д (*unco-C_P*, *рац*, $^1J_{\text{PC}} = 18.8$, $^3J_{\text{PC}} = 1.3$), 132.25 д. д (*о-С_{PhP}*, *рац*, $^2J_{\text{PC}} = 17.3$, $^4J_{\text{PC}} = 1.2$), 131.38 д. д (*о-С_{PhP}*, *мезо*, $^2J_{\text{PC}} = ^4J_{\text{PC}} = 8.9$), 128.90 (*о-С_{PhC}*, *рац*), 128.8 д (*м-С_{PhP}*, *рац*, $^3J_{\text{PC}} = 2.0$), 128.7 (*м,п-С_{PhC}*, *рац*), 128.2 (*м,п-С_{PhC}*, *рац*), 127.42 д (*п-С_{PhP}*, *рац*, $^4J_{\text{PC}} = 4.2$), 128.2–128.6 м (*м,п-С_{PhP}* + *о,м,п-С_{PhC}*, *мезо*, перекрывается с сигналом растворителя), 127.5 (*м,п-С_{PhC}*, *мезо*), 78.64 д. д (*СHPh*, *рац*, $^3J_{\text{PC}} =$

5.36, $^3J_{PC} = 5.39$), 76.21 д. д (СНPh, мезо, $^3J_{PC} = 9.8$, $^3J_{PC} = 9.8$), 56.28 д. д (PCH₂N, мезо, $^2J_{PC} = 5.15$, $^2J_{PC} = 5.14$), 53.41 д (PCH₂N, рац, $^2J_{PC} = 13.2$), 25.99 д. д (PCH₂P, мезо, $^2J_{PC} = 23.8$, $^2J_{PC} = 23.7$), 17.8 д. д (PCH₂P, рац, $^2J_{PC} = 29.0$, $^2J_{PC} = 28.9$). Спектр ЯМР ^{31}P (C₆D₆), δ_P , м. д.: -39.6 (рац), -51.1 (мезо) (рац:мезо = 2:1). Масс-спектр (ESI), m/z ($I_{отн}$, %): 439.2 (100.0) [M]⁺. Найдено, %: С 76.39; Н 6.14; N 3.21; P 14.13. C₂₈H₂₇NP₂. Вычислено, %: С 76.52; Н 6.19; N 3.19; P 14.10. Перекристаллизацией из смеси CH₂Cl₂-C₂H₅OH (1:20) выделен чистый рац-изомер **2a**.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karasik A.A., Balueva A.S., Musina E.I., Sinyashin O.G. // *Mendeleev Commun.* 2013. Vol. 23. N 5. P. 237. doi 10.1016/j.mencom.2013.09.001
2. Raugei S., Helm M.L., Hammes-Schiffer Sh., Appel A.M., O'Hagan M., Wiedner E.S., Bullock R.M. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. P. 445. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b02262
3. Prokopchuk D.E., Wiedner E., Walter E.D., Popescu C.V., Piro N.A., Kassel W.S., Bullock R.M., Mock M.T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. N 27. P. 9291. doi 10.1021/jacs.7b04552
4. Wiedner E.S., Roberts J.A.S., Dougherty W., Scott Kassel G.W., DuBois D.L.R., Bullock M. // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. N 17. P. 9975. doi 10.1021/ic401232g
5. Musina E.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G., Nikonov G.N. // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2015. Vol. 117. P. 83. doi 10.1016/bs.aihch.2015.10.001
6. Jin Y., Yu C., Denman R.J., Zhang W. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. N 16. P. 6634. doi 10.1039/C3CS60044K
7. Schaufelberger F., Timmer B.J.J., Ramström O. *Dynamic Covalent Chemistry: Principles, Reactions, and Applications.* Chichester: John Wiley & Sons, 2017. P. 1.
8. Karasik A.A., Balueva A.S., Sinyashin O.G. // *C. R. Chimie.* 2010. Vol. 13. N 8–9. P. 1151. doi 10.1016/j.crci.2010.04.006
9. Naumov R.N., Musina E.I., Kanunnikov K.B., Fesenko T.I., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Karasik A.A., Sinyashin O.G. // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. N 33. P. 12784. doi 10.1039/C4DT01619J
10. Musina E.I., Fesenko T.I., Strelnik I.D., Polyancev F.M., Latypov S.K., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Karasik A.A., Sinyashin O.G. // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. N 30. P. 13565. doi 10.1039/C5DT01910A
11. Wittmann T.I., Musina E.I., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Kondrashova S.A., Latypov Sh.K., Karasik A.A., Sinyashin O.G. // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. N 37. P. 12417. doi 10.1039/C7DT03010J
12. Musina E., Wittmann T., Latypov S., Kondrashova S., Lönnecke P., Litvinov I., Hey-Hawkins E., Karasik A. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. doi 10.1002/ejic.201900386
13. Musina E.I., Naumov R.N., Kanunnikov K.B., Dobrynin A.B., Gomez-Ruiz S., Loennecke P., Hey-Hawkins E., Karasik A.A., Sinyashin O.G. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. N 47. P. 16977. doi 10.1039/C8DT03214A
14. Naumov R.N., Karasik A.A., Sinyashin O.G., Loennecke P., Hey-Hawkins E. // *Dalton Trans.* 2004. N 3. P. 357. doi 10.1039/B313487C
15. Musina E.I., Karasik A.A., Balueva A.S., Strelnik I.D., Fesenko T.I., Dobrynin A.B., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Kataeva O.N., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Sinyashin O.G. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 2012. N 11. P. 1857. doi 10.1002/ejic.201101337
16. Фесенко Т.И., Стрельник И.Д., Мусина Э.И., Карасик А.А., Синяшин О.Г. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. № 9. С. 1776; Fesenko T.I., Strelnik I.D., Musina E.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G. // *Russ. Chem. Bull.* 2012. Vol. 61. N 9. P. 1792. doi 10.1007/s11172-012-0247-7
17. Karasik A.A., Naumov R.N., Spiridonova Y.S., Sinyashin O.G., Lönnecke P., Hey-Hawkins E. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2007. Vol. 633. N 2. P. 205. doi 10.1002/zaac.200600227
18. Карасик А.А., Бобров С.В., Ахметзянов А.И., Наумов Р.Н., Никонов Г.Н., Синяшин О.Г. // *Коорд. хим.* 1998. Т. 24. № 7. С. 530.
19. Morisaki Y., Ouchi Y., Fukui T., Naka K., Chujo Y. // *Tetrahedron Lett.* 2005. Vol. 46. N 41. P. 7011. doi 10.1016/j.tetlet.2005.08.039
20. Sheldrick G.M. SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, USA, 1997.
21. Sheldrick G.M. SHELXT 2014/4, Program for the Refinement of Crystal Structure. Göttingen University, Göttingen, 2014.
22. Sheldrick G.M. SHELXL-2018/3, Program for the Refinement of Crystal Structure. Göttingen University, Göttingen, 2018.
23. Farrugia L.J. // *J. Appl. Cryst.* 2012. Vol. 45. N 4. P. 849. doi 10.1107/S0021889812029111
24. APEX2. (Version 2.1). SAINTplus. Data Reduction and Correction Program Version 7.31A, Bruker Advanced X-ray Solution. Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719. USA. 2006.
25. Spek A.L. // *Acta Crystallogr. (D).* 2009. Vol. 56. P. 148. doi 10.1107/S090744490804362X

Synthesis of New 1,3,5-Azadiphosphorinanes Based on Aliphatic Amines

E. I. Musina*, L. I. Musin, I. A. Litvinov, and A. A. Karasik

*A.E. Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center
"Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420088 Russia*

** e-mail: elli@iopc.ru*

Received July 12, 2019; revised July 12, 2019; accepted July 18, 2019

New 1-aza-3,5-diphosphorinanes were synthesized as a mixture of *RR/SS*- and *RS*-isomers by the reaction of bis(phenylphosphanyl)methane, paraformaldehyde, isopropylamine and benzhydramine.

Keywords: six-membered heterocycles, diphosphines, aminomethylphosphine, 1-aza-3,5-diphosphorinane