

УДК 547.76:543.429.23:543.51

3-ЗАМЕЩЕННЫЕ 1H-ФОСФОЛАНОКСИДЫ В СИНТЕЗЕ 1-ГИДРОКСИ- И 1-МЕРКАПТОФОСФОЛАНОКСИДОВ

© 2022 г. А. Л. Махаматханова^{а,*}, Т. В. Тюмкина^а, В. М. Яныбин^а, Е. А. Парамонов^а

^а Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, пр. Октября 141, Уфа, 450075 Россия
*e-mail: alena_ink@mail.ru

Поступило в редакцию 5 октября 2022 г.

После доработки 6 ноября 2022 г.

Принято к печати 11 ноября 2022 г.

Предложен метод синтеза 3-алкил(бензил)-1-гидрокси- и -1-меркаптофосфоланоксидов из 3-замещенных 1H-фосфоланоксидов. Исходные 1H-фосфоланоксиды синтезированы *in situ* в одну стадию в мягких условиях, исходя из соответствующих алюмоланов.

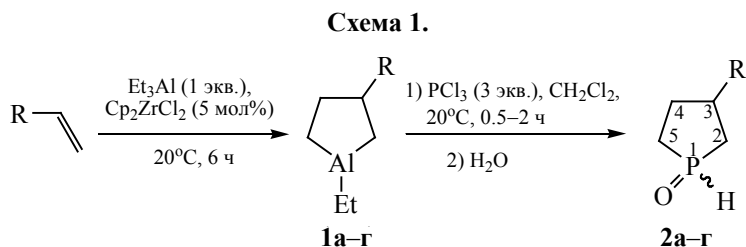
Ключевые слова: 3-замещенные 1H-фосфоланоксиды, 1-гидроксиофосфоланоксиды, 1-меркаптофосфоланоксиды, алюмоланы

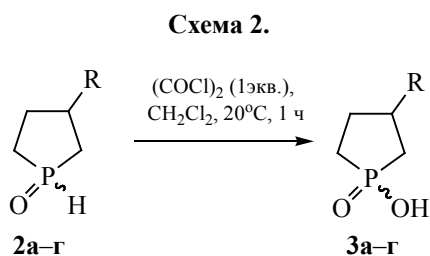
DOI: 10.31857/S0044460X22120125, EDN: MVKTZI

Разработка новых методов синтеза практически востребованных пятичленных циклических фосфорорганических соединений является важным направлением химии элементоорганических соединений [1]. Недавно нами разработан перспективный для практического применения метод синтеза фосфоланов и фосфоланов различной структуры, основанный на реакции каталитического циклоалюминирования непредельных соединений (алкенов, алкинов, α,ω -диолефинов, норборненов) через стадию образования алюмоланов (алюми-

нациклопентанов). Полученные *in situ* алюмоланы вовлекались в реакцию замещения атомов алюминия в замещенных алюмоланах на атомы фосфора с алкил(арил)дихлоридами фосфора [2–4].

Применение в данной реакции в качестве фосфорного реагента трихлорида фосфора показало, что вместо ожидаемого 1-хлорпроизводного в условиях реакции происходит образование 1H-фосфоланоксида в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров в соотношении ~1:1 (схема 1) [5]. Как следует из схемы, 3-гексил-1-этилалюминациклопентан **1б**,





R = Bu (**a**), Hex (**б**), Oct (**в**), Bn (**г**).

полученный *in situ* циклоалюминированием гекс-1-ена с помощью Et_3Al в присутствии 5 мол% Cr_2ZrCl_2 , вступает в реакцию с трихлоридом фосфора с образованием после гидролиза реакционной массы 3-бутил-1H-фосфоланоксида **2б**. В развитие проводимых исследований, были получены 3-бутил-1H-фосфоланоксид **2б**, 3-октил-1H-фосфоланоксид **2в** и 3-бензил-1H-фосфоланоксид **2г** с выходами 81–92% (схема 1). Поскольку не все полученные соединения были описаны ранее, нами приведены данные ЯМР для соединений **2а** и **2в**, а также их масс-спектральные характеристики.

Синтезированные нами замещенные циклические 1H-фосфоланоксиды могут представлять интерес в качестве фосфорилирующих агентов для получения практически важных аминов и спиртов, если заместить атом водорода на подвижный атом хлора [6–8]. С целью получения 1-хлорзамещенных фосфоланоксидов синтезированные 1H-фосфоланоксиды были вовлечены в реакцию с такими известными хлорирующими агентами, как $(\text{COCl})_2$ и SOCl_2 .

Для изучения взаимодействия 3-замещенных 1H-фосфоланоксидов с $(\text{COCl})_2$ использовали предложенную в литературе методику для синтеза хлорангидридов ациклических диаллилфосфиновых кислот [9] с применением 3-кратного избытка $(\text{COCl})_2$ и каталитических количеств ДМФА. На примере соединения **2б** установили, что при проведении реакции в описанных условиях вместо соответствующего хлорпроизводного неожиданно образуется 3-гексил-1-гидроксифосфоланоксид **3б** в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров, при этом происходит сильное осмоление реакционной массы. Дальнейшие эксперименты по оптимизации мольного соотношения субстрата и реагента

показали, что реакция идет и без использования ДМФА с эквимольным количеством $(\text{COCl})_2$ в течение 0.5–1 ч с полной конверсией и практически количественным выходом целевого продукта (контроль по ЯМР ^{31}P), при этом осмоления реакционной массы практически не наблюдается (схема 2). В начале реакции при добавлении $(\text{COCl})_2$ происходит бурное газовыделение. ГЖХ-Анализ показал, что газообразным продуктом реакции является CO_2 . В спектрах ЯМР ^{31}P реакционной массы присутствует только сигнал целевого продукта, что свидетельствует о высокой селективности реакции. Вакуумная перегонка сопровождается значительной потерей продукта из-за его термической нестабильности. В разработанных условиях были синтезированы 3-бутил-1-гидроксифосфоланоксид **3а**, 3-октил-1-гидроксифосфоланоксид **3в** и 3-бензил-1-гидроксифосфоланоксид **3г** с количественными выходами.

В спектрах ЯМР ^{31}P синтезированных 3-алкил-(бензил)-1-гидроксифосфоланоксидов наблюдается уширенный сигнал в области ~87 м. д., который при съемке в режиме с подавлением по протонам проявляется в виде двух отдельных сигналов, соответствующих *син*- и *анти*-стереоизомерам. Удвоение сигналов ожидаемо наблюдается и в спектрах ЯМР ^{13}C соединений **3а–г**. Кроме того, благодаря наличию атома фосфора в пятичленном цикле, в спектрах ЯМР ^{13}C проявляются фосфор-углеродные константы первого, второго и третьего порядка, при этом максимальное значение константы спин-спинового взаимодействия зафиксировано для соседних с гетероатомом атомов углерода C^2 и C^5 , например, для соединения **3а** $^1J_{\text{C}^2\text{P}}$ и $^1J_{\text{C}^5\text{P}} \sim 72$ Гц. Для соединений **3б–г** значения прямых гетероядерных констант близки и варьируются в области 72–74 Гц.

Вероятно, хлорпроизводное не образуется, поскольку наблюдаемые константы не совпадают с немногочисленными литературными данными. Так, близкий по структуре 1-метил-3,6,6-трихлор-3-фосфабицикло[3.1.0]гексан-3-оксид имеет КССВ порядка 93 Гц [10]. К сожалению, авторами не приведен химический сдвиг фосфора данного интермедиата. С другой стороны, значения констант $^1J_{\text{C}^2\text{P}}$ и $^1J_{\text{C}^5\text{P}}$ синтезированных нами соединений близки к $\text{P}(\text{O})\text{OH}$ -гидроксипроизводному, описанному в этой же статье, а имен-

Структура полученных соединений **4а–в** установлена методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P и масс-спектрометрии ВЭЖХ-МС/МС. Например, для соединения **4б** в масс-спектре, помимо квазимолекулярного иона, регистрируются характерные ионы с m/z 169 $[M + \text{H} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}]^+$, 187 $[M + \text{H} - \text{H}_2\text{S}]^+$, 203 $[M + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$ и 219 $[M + \text{H} - \text{H}_2]^+$, которые образуются при отрыве нейтральных молекул водорода, воды и сероводорода от иона $[M + \text{H}]^+$, что подтверждает его структуру. Кроме того, наличие атома серы подтверждается присутствием пиков ионов $[M + 2 - \text{H}]^-$ и $[M + 2 + \text{H}]^+$ с интенсивностью порядка 5% от квазимолекулярного, что отвечает изотопному распределению серы S^{34} . В спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения **4б** наряду с сигналами 1-гидроксифосфоланоксида при 86 и 87 м. д., описанными выше, наблюдаются сигналы при 111 и 112 м. д. для стереоизомеров 1-меркаптофосфоланоксида. В спектрах ЯМР ^{13}C последних константы $^1J_{\text{C}2\text{P}}$ и $^1J_{\text{C}5\text{P}}$ составляют ~ 55 Гц.

Существует ограниченное количество публикаций, посвященных построению связи P–S в отсутствие катализатора, например, синтез фосфоротиоатов из первичных алкилгалогенидов, соединений P(O)H и элементарной серы [14]. С другой стороны, применение SOCl_2 в качестве реагента для тиолирования ранее не описано. Поэтому предложенный подход к синтезу 1-меркаптофосфоланоксидов представляет значительный интерес для синтетической практики.

Механизм данных реакций требует отдельного изучения, так как полученные нетривиальные результаты не поддаются объяснению на базе литературных данных. Так, применение ДМФА в качестве катализатора для активации оксалилхлорида с целью генерирования хлорид-ионов не привело к ожидаемым хлорпроизводным. С учетом продуктов реакции, структура которых надежно установлена спектральными методами, можно предположить, что под действием 1*H*-фосфоланоксидов происходит разложение молекулы оксалилхлорида с выделением CO (по видимому CO_2 образуется вследствие взаимодействия с O_2 в инжекторе хроматографа) и образованием тетрахлорэтена, который был зафиксирован в спектрах ЯМР ^{13}C реакционной массы по сигналу слабой интенсив-

ности при $\delta_{\text{C}} \approx 118$ м. д. В случае взаимодействия 1*H*-фосфоланоксидов с тионилхлоридом, по-видимому, образуется дихлорид серы, который отгоняется вместе с растворителем при подготовке пробы. Очевидно, что в процессе взаимодействия реагентов образуются интермедиаты, которые меняют направление и механизм реакции.

Таким образом, впервые изучено взаимодействие 3-алкил(бензил)-1*H*-фосфоланоксидов с SOCl_2 и $(\text{COCl})_2$. Установлено, что вместо ожидаемых продуктов хлорирования образуются 3-алкил(бензил)-1-гидроксифосфоланоксиды. В случае применения хлористого тионила образуется смесь 1-гидрокси- и ранее не описанных 3-алкил(бензил)-1-меркаптофосфоланоксидов. Реакции идут в мягких условиях с полной конверсией и количественными выходами. Предложенный метод удобен тем, что исходные 3-алкил(бензил)-1*H*-фосфоланоксиды легко синтезируются из доступных реагентов (α -олефинов и триэтилалюминия) в одну препаративную стадию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители сушили и использовали свежеперегнанными. Использовали коммерчески доступные Cr_2ZrCl_2 , фосфины (Acros) и Et_3Al (92%) (ОАО «Редкинский опытный завод»).

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P записаны в CDCl_3 на спектрометре Bruker Avance-400 (400.00, 100.58 и 161.92 МГц соответственно). Соотношение продуктов устанавливали по интегральной интенсивности сигналов в спектре ЯМР ^{31}P . Реакции с металлоорганическими соединениями проводили в токе сухого аргона. Масс-спектры зарегистрированы на высокоэффективном жидкостном хроматографе Bruker Elute UHPLC, колонка Intensity Solo 3 100 мм \times 2.1 мм 3 мкм (C18) 100Å, элюент – 0.1% муравьиная кислота (А) и ацетонитрил (Б). Колонку термостатировали при 40°C при градиентном элюировании 0 мин 10% Б до 100% Б на 25 мин при скорости потока 0.35 мл/мин. Использовали масс-спектрометр Bruker qTOF maxis impact. Параметры распылителя (использовался азот): поток распыления – 2 л/мин, поток газа-осушителя – 6 л/мин, температура газа-осушителя – 200°C, напряжение на капилляре – 3500 В, диапазон сканирования 100–1500 Да.

Синтез 3-замещенных 1*H*-фосфоланоксидов 2а–г. В атмосфере сухого аргона при 0 °С и перемешивании к 0.073 г (0.25 ммоль) Cr_2ZrCl_2 прибавляли 5 ммоль α -олефина и 0.75 мл (5 ммоль) Et_3Al . Температуру смеси доводили до 40 °С и перемешивали в течение 4 ч, затем реакционную смесь охлаждали до -5 – -10 °С, добавляли CH_2Cl_2 (7 мл) и 1.31 мл (15 ммоль) трехлористого фосфора. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 0.5–2 ч до обесцвечивания раствора, затем осторожно гидролизовали водой. Продукты реакции экстрагировали CH_2Cl_2 и органическую фазу сушили MgSO_4 . Растворитель упаривали, остаток перегоняли в вакууме, получая 1*H*-фосфоланоксиды 2а–г в виде бесцветных маслообразных веществ.

3-Бутил-1*H*-фосфоланоксид (2а) (*син:анти* \approx 1:1). Выход 92%, т. кип. 89–93 °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.54–0.61 м (6H, CH_3), 0.94–1.05 м (10H, CH_2), 1.07–1.19 м (3H, CH_2), 1.25–1.30 м (2H, C^4H_2), 1.43–1.55 м (2H, C^2H_2 , CH), 1.57–1.65 м (1H, C^5H_2), 1.67–1.80 м (2H, C^2H_2 , C^4H_2), 1.82–1.91 м (2H, C^4H_2 , CH), 1.94–2.10 м (4H, C^2H_2 , C^5H_2), 7.15 д (1H, PH, $^1J_{\text{PH}}$ 460.0 Гц), 7.17 д (1H, PH, $^1J_{\text{PH}}$ 460.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.70 (CH_3), 22.31 (CH_2CH_3), 25.42 д (C^5 , $^1J_{\text{CP}}$ 65.4 Гц), 26.99 д (C^5 , $^1J_{\text{CP}}$ 63.4 Гц), 29.20 д (C^4 , $^2J_{\text{CP}}$ 8.0 Гц), 29.52 д (C^4 , $^2J_{\text{CP}}$ 6.0 Гц), 22.31 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31.98 д (C^2 , $^1J_{\text{CP}}$ 66.4 Гц), 32.81 д (C^2 , $^1J_{\text{CP}}$ 65.4 Гц), 35.26 д (CHCH_2 , $^3J_{\text{CP}}$ 13.1 Гц), 35.48 д (CHCH_2 , $^3J_{\text{CP}}$ 12.1 Гц), 36.71 д (C^3 , $^2J_{\text{CP}}$ 10.1 Гц), 38.03 д (C^3 , $^2J_{\text{CP}}$ 7.0 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 46.74, 47.19. Масс-спектр (HRMS), m/z : 161.1092 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OP}$: 161.1090).

3-Октил-1*H*-фосфоланоксид (2в) (*син:анти* \approx 1:1). Выход 96%, т. кип. 128–132 °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.66–0.71 м (6H, CH_3), 0.88–1.06 м (26H, CH_2), 1.06–1.20 м (3H, CH_2), 1.33–1.40 м (2H, C^4H_2), 1.45–1.58 м (2H, C^2H_2 , CH), 1.61–1.82 м (3H, C^2H_2 , C^4H_2 , C^5H_2), 1.82–1.91 м (2H, C^4H_2 , CH), 1.94–2.10 м (4H, C^2H_2 , C^5H_2), 7.26 д (1H, PH, $^1J_{\text{PH}}$ 460.0 Гц), 7.29 д (1H, PH, $^1J_{\text{PH}}$ 460.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.04 (CH_3), 22.60 (CH_2CH_3), 25.49 д (C^5 , $^1J_{\text{CP}}$ 65.4 Гц), 27.04 д (C^5 , $^1J_{\text{CP}}$ 63.4 Гц), 29.32 д (C^4 , $^2J_{\text{CP}}$ 8.0 Гц), 29.62 д (C^4 , $^2J_{\text{CP}}$ 6.0 Гц), 27.50 (CHCH_2CH_2),

29.21 ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 29.46 ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 29.55 ($\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 31.81 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32.06 д (C^2 , $^1J_{\text{CP}}$ 64.4 Гц), 32.86 д (C^2 , $^1J_{\text{CP}}$ 64.4 Гц), 35.68 д (CHCH_2 , $^3J_{\text{CP}}$ 13.1 Гц), 35.91 д (CHCH_2 , $^3J_{\text{CP}}$ 12.1 Гц), 36.87 д (C^3 , $^2J_{\text{CP}}$ 10.1 Гц), 38.14 д (C^3 , $^2J_{\text{CP}}$ 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 47.18, 47.62. Масс-спектр (HRMS), m/z : 217.1715 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OP}$: 217.1716).

Синтез 3-замещенных 1-гидроксифосфоланоксидов 3а–г. В атмосфере сухого аргона при перемешивании к раствору 1 ммоль 1*H*-фосфоланоксидов 2а–г в 3.5 мл хлористого метилена при 10–15 °С прибавляли по каплям 1 ммоль $(\text{COCl})_2$. После прекращения газовой выделения температуру реакционной смеси доводили до комнатной и перемешивали в течение 1 ч. Растворитель упаривали, получая 3-замещенные 1-гидроксифосфоланоксиды 3а–г в виде бесцветных маслообразных веществ.

3-Бутил-1-гидроксифосфоланоксид (3а) (*син:анти* \approx 1:1). Выход 99%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.65–0.83 м (6H, CH_3), 1.06–1.22 м (8H, CH_2), 1.22–1.38 м (4H, CH_2), 1.40–1.53 м (2H, C^4H_2), 1.55–1.68 м (2H, C^2H_2), 1.86–2.12 м (6H, C^4H_2 , C^5H_2 , CH), 2.17–2.37 м (4H, C^2H_2 , C^5H_2), 7.35 1 уш. с (2H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.83 (CH_3), 22.42 (CH_2CH_3), 28.67 д (C^4 , $^2J_{\text{CP}}$ 12.1 Гц), 29.20 д (C^4 , $^2J_{\text{CP}}$ 11.1 Гц), 29.45 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32.42 д (C^5 , $^1J_{\text{CP}}$ 72.4 Гц), 33.94 д (C^5 , $^1J_{\text{CP}}$ 73.5 Гц), 35.30 д (CHCH_2 , $^3J_{\text{CP}}$ 16.1 Гц), 35.79 д (CHCH_2 , $^3J_{\text{CP}}$ 14.1 Гц), 35.98 д (C^3 , $^2J_{\text{CP}}$ 14.1 Гц), 37.72 д (C^3 , $^2J_{\text{CP}}$ 13.1 Гц), 38.21 д (C^2 , $^1J_{\text{CP}}$ 72.4 Гц), 38.92 д (C^2 , $^1J_{\text{CP}}$ 73.4 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 87.20, 87.69. Масс-спектр (HRMS), m/z : 177.1038 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$: 177.1039).

3-Гексил-1-гидроксифосфоланоксид (3б) (*син:анти* \approx 1:1). Выход 98%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.74–0.85 м (6H, CH_3), 1.02–1.29 м (16H, CH_2), 1.30–1.43 м (5H, CH_2 , C^4H_2), 1.46–1.55 м (1H, C^4H_2), 1.61–1.76 м (2H, C^2H_2), 1.91–2.22 м (6H, C^4H_2 , C^5H_2 , CH), 2.22–2.46 м (4H, C^2H_2 , C^5H_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.99 (CH_3), 22.49 (CH_2CH_3), 27.28, 27.33 (CHCH_2CH_2), 28.76 д (C^4 , $^2J_{\text{CP}}$ 12.1 Гц), 29.05, 29.09 [$\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$],

1 Сигнал накладывается с сигналом CDCl_3 .

29.29 д (C^4 , $^2J_{CP}$ 11.1 Гц), 31.61 ($\underline{C}H_2CH_2CH_3$), 32.51 д (C^5 , $^1J_{CP}$ 72.4 Гц), 34.03 д (C^5 , $^1J_{CP}$ 73.5 Гц), 35.72 д ($CH\underline{C}H_2$, $^3J_{CP}$ 15.1 Гц), 36.10 д (C^3 , $^2J_{CP}$ 15.1 Гц), 36.20 д ($CH\underline{C}H_2$, $^3J_{CP}$ 14.6 Гц), 37.83 д (C^3 , $^2J_{CP}$ 12.1 Гц), 38.33 д (C^2 , $^1J_{CP}$ 73.4 Гц), 39.02 д (C^2 , $^1J_{CP}$ 73.4 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_p , м. д.: 86.93, 87.43. Масс-спектр (HRMS), m/z : 205.1351 [$M + H$]⁺ (вычислено для $C_{10}H_{21}O_2P$: 205.1352).

3-Октил-1-гидроксифосфоланоксид (3в)

(син:анти \approx 1:1). Выход 99%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.78–0.91 м (6H, CH_3), 1.05–1.32 м (24H, CH_2), 1.32–1.44 м (5H, CH_2 , C^4H_2), 1.46–1.58 м (1H, C^4H_2), 1.62–1.80 м (2H, C^2H_2), 1.90–2.22 м (6H, C^4H_2 , C^5H_2 , CH), 2.24–2.50 м (4H, C^2H_2 , C^5H_2), 6.23 уш. с (2H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_c , м. д.: 13.86 (CH_3), 22.41 ($\underline{C}H_2CH_3$), 27.21 ($CHCH_2\underline{C}H_2$), 28.69 д (C^4 , $^2J_{CP}$ 12.1 Гц), 29.02 д [$\underline{C}H(CH_2)_3CH_3$], 29.25 [$\underline{C}H_2(CH_2)_2CH_3$], 29.37 [$\underline{C}H(CH_2)_2\underline{C}H_2$], 31.62 ($\underline{C}H_2CH_2CH_3$), 32.34 д (C^5 , $^1J_{CP}$ 73.4 Гц), 33.85 д (C^5 , $^1J_{CP}$ 72.5 Гц), 35.56 д ($CH\underline{C}H_2$, $^3J_{CP}$ 15.1 Гц), 35.93 д (C^3 , $^2J_{CP}$ 14.1 Гц), 36.06 д ($CH\underline{C}H_2$, $^3J_{CP}$ 13.1 Гц), 37.63 д (C^3 , $^2J_{CP}$ 13.1 Гц), 38.14 д (C^2 , $^1J_{CP}$ 73.4 Гц), 38.84 д (C^2 , $^1J_{CP}$ 72.4 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_p , м. д.: 86.81, 86.31. Масс-спектр (HRMS), m/z : 233.1663 [$M + H$]⁺ (вычислено для $C_{12}H_{25}O_2P$: 233.1665).

3-Бензил-1-гидроксифосфоланоксид (3г)

(син:анти \approx 1:1). Выход 97%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.30–1.45 м (1H, C^4H_2), 1.46–1.58 м (1H, C^4H_2), 1.69–1.81 м (4H, $\underline{C}HPh$), 1.82–2.09 м (4H, C^4H_2 , C^5H_2), 2.15–2.28 м (6H, C^2H_2 , C^5H_2), 2.58–2.69 м (2H, CH), 6.40 уш. с (2H, OH), 6.95–7.28 м (10H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_c , м. д.: 28.42 д (C^4 , $^2J_{CP}$ 12.1 Гц), 28.79 д (C^4 , $^2J_{CP}$ 11.1 Гц), 32.45 д (C^5 , $^1J_{CP}$ 72.4 Гц), 33.89 д (C^5 , $^1J_{CP}$ 72.4 Гц), 37.71 д ($CH\underline{C}H_2$, $^3J_{CP}$ 15.1 Гц), 38.04 д (C^2 , $^1J_{CP}$ 73.4 Гц), 38.59 д (C^2 , $^1J_{CP}$ 74.4 Гц), 39.35 д ($CH\underline{C}H_2$, $^3J_{CP}$ 14.1 Гц), 41.44 д (C^3 , $^2J_{CP}$ 16.1 Гц), 41.89 д (C^3 , $^2J_{CP}$ 15.1 Гц), 126.37, 126.53, 128.47, 128.55, 128.73, 128.83 (Ph), 138.76 д (Ph, $^4J_{CP}$ 4.0 Гц), 139.17 д (Ph, $^4J_{CP}$ 5.0 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_p , м. д.: 86.12, 86.65. Масс-спектр (HRMS), m/z : 211.0880 [$M + H$]⁺ (вычислено для $C_{11}H_{15}O_2P$: 211.0882).

Синтез 3-замещенных 1-меркаптофосфоланоксидов 4а–в. В атмосфере сухого аргона при 0°C при перемешивании к раствору 1 ммоль 1Н-фосфоланоксида 2а–б, г в 1 мл растворителя (хлороформ, хлористый метилен или толуол, см.

табл. 1) по каплям добавляли 1 ммоль $SOCl_2$. Температуру смеси доводили до комнатной и перемешивали в течение 1 ч. Растворитель упаривали, получая 3-замещенные 1-меркаптофосфоланоксиды 4а–в в смеси с 3-замещенными 1-гидроксифосфоланоксидами 3а–б, г. Попытки разделения полученной смеси вакуумной разгонкой не увенчались успехом, поскольку происходит частичное разложение обоих продуктов без существенного изменения их соотношения.

3-Бутил-1-меркаптофосфоланоксид (4а)

(син:анти \approx 1:1). Выход 39%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.75–0.92 м (6H, CH_3), 1.13–1.35 м (8H, CH_2), 1.33–1.43 м (4H, CH_2), 1.46–1.54 м (1H, C^4H_2), 1.55–1.63 м (1H, C^4H_2), 1.77–1.88 м (1H, C^2H_2), 2.08–2.26 м (6H, C^4H_2 , C^5H_2 , CH), 2.41–2.63 м (3H, C^2H_2 , C^5H_2), 2.63–2.74 м (2H, C^2H_2 , C^5H_2), 4.15 м (1H, SH), 4.26 м (1H, SH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_c , м. д.: 13.91 ($\underline{C}H_3$), 22.51 ($\underline{C}H_2CH_3$), 29.54 ($\underline{C}H_2CH_2CH_3$), 29.76 д (C^4 , $^2J_{CP}$ 3.0 Гц), 31.08 д (C^4 , $^2J_{CP}$ 6.0 Гц), 34.97 д ($CH\underline{C}H_2$, $^3J_{CP}$ 15.1 Гц), 35.37 д ($CH\underline{C}H_2$, $^3J_{CP}$ 15.1 Гц), 38.60 д (C^3 , $^2J_{CP}$ 12.1 Гц), 39.64 д (C^3 , $^2J_{CP}$ 10.1 Гц), 41.30 д (C^5 , $^1J_{CP}$ 55.3 Гц), 42.35 д (C^5 , $^1J_{CP}$ 56.4 Гц), 47.24 д (C^2 , $^1J_{CP}$ 55.3 Гц), 47.49 д (C^2 , $^1J_{CP}$ 56.4 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_p , м. д.: 112.09, 112.48. Масс-спектр (HRMS), m/z : 191.0659 [$M + H$]⁺ (вычислено для $C_8H_{17}OPS$: 191.0665).

3-Гексил-1-меркаптофосфоланоксид (4б)

(син:анти \approx 1:1). Выход 41%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.78–0.90 м (6H, CH_3), 1.12–1.37 м (16H, CH_2), 1.35–1.48 м (4H, CH_2), 1.48–1.58 м (1H, C^4H_2), 1.60–1.68 м (1H, C^4H_2), 1.81–1.92 м (1H, C^2H_2), 2.11–2.33 м (6H, C^4H_2 , C^5H_2 , CH), 2.45–2.64 м (3H, C^2H_2 , C^5H_2), 2.64–2.78 м (2H, C^2H_2 , C^5H_2), 3.89 м (1H, SH), 4.04 м (1H, SH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_c , м. д.: 13.97 (CH_3), 22.49 ($\underline{C}H_2CH_3$), 27.55 ($CHCH_2\underline{C}H_2$), 29.10 [$\underline{C}H(CH_2)_2\underline{C}H_2$], 29.66 д (C^4 , $^2J_{CP}$ 3.0 Гц), 31.07 д (C^4 , $^2J_{CP}$ 6.0 Гц), 31.60 ($\underline{C}H_2CH_2CH_3$), 35.35 д ($CH\underline{C}H_2$, $^3J_{CP}$ 15.1 Гц), 35.96 д ($CH\underline{C}H_2$, $^3J_{CP}$ 13.1 Гц), 38.62 д (C^3 , $^2J_{CP}$ 10.1 Гц), 39.70 д (C^3 , $^2J_{CP}$ 8.0 Гц), 41.31 д (C^5 , $^1J_{CP}$ 55.3 Гц), 42.37 д (C^5 , $^1J_{CP}$ 56.4 Гц), 47.27 д (C^2 , $^1J_{CP}$ 56.4 Гц), 47.52 д (C^2 , $^1J_{CP}$ 57.4 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_p , м. д.: 111.87, 112.28. Масс-спектр (HRMS), m/z : 221.1115 [$M + H$]⁺ (вычислено для $C_{10}H_{21}OPS$: 221.1124).

3-Бензил-1-меркаптофосфоланоксид (4в)

(син:анти \approx 1:1). Выход 84%. Спектр ЯМР 1H

(CDCl₃), δ, м. д.: 1.17–1.30 м (4H, CH₂Ph), 1.49–1.62 м (1H, C⁴H₂), 1.62–1.73 м (1H, C⁴H₂), 1.83–1.94 м (1H, C²H₂), 2.10–2.33 м (6H, CH, C²H₂, C⁴H₂, C⁵H₂), 2.37–2.50 м (2H, C⁵H₂), 2.52–2.70 м (3H, C²H₂, C⁵H₂), 4.01 м (1H, SH), 4.11 м (1H, SH), 7.00–7.25 м (10H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 29.66 д (C⁴, ²J_{CP} 2.0 Гц), 31.07 д (C⁴, ²J_{CP} 6.0 Гц), 38.05 д (CHCH₂, ³J_{CP} 15.1 Гц), 38.84 д (CHCH₂, ³J_{CP} 15.1 Гц), 40.29 д (C³, ²J_{CP} 11.1 Гц), 41.25 д (C³, ²J_{CP} 10.1 Гц), 41.21 д (C⁵, ¹J_{CP} 55.3 Гц), 42.26 д (C⁵, ¹J_{CP} 56.4 Гц), 46.85 д (C², ¹J_{CP} 55.3 Гц), 47.01 д (C², ¹J_{CP} 57.4 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ_P, м. д.: 111.17, 111.47. Масс-спектр (HRMS), m/z: 226.0658 [M + H]⁺ (вычислено для C₁₁H₁₅OPS: 226.0665).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Махаматханова Алевтина Леонидовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2029-6411>

Тюмкина Татьяна Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8127-9135>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FMRS-2022-0075 «Направленное конструирование практически важных непредельных, каркасных и полициклических соединений с участием металлокомплексных катализаторов», № FMRS-2022-0081 «Дизайн гибридных материалов и таргетных препаратов для медицины и сельского хозяйства, структура и механизмы реакций»).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clark P., Landis C.R. // *Tetrahedron: Asym.* 2004. Vol. 15. P. 2123. doi 10.1016/j.tetasy.2004.06.025
2. D'yakonov V.A., Makhamatkhanova A.L., Kalimullina R.A., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. // *Tetrahedron Lett.* 2014. Vol. 55. P. 3913. doi 10.1016/j.tetlet.2014.05.029
3. D'yakonov V.A., Makhamatkhanova A.L., Agliullina R.A., Dilmukhametova L.K., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2016. Vol. 12. P. 406. doi 10.3762/bjoc.12.43
4. D'yakonov V.A., Makhamatkhanova A.L., Dilmukhametova L.K., Agliullina R.A., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. // *Organometallics.* 2015. Vol. 34. P. 221. doi 10.1021/om5010463
5. Dilmukhametova L.K., Tyumkina T.V., D'yakonov V.A., Dzhemilev U.M. // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27. P. 23. doi 10.1016/j.mencom.2017.01.006
6. Нифантьев Э.Е. // *Усп. хим.* 1965. Т. 34. № 12. С. 2206.
7. Анфилов К.Л., Курочкина Г.И., Браташ Г.С., Грачев М.К. // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. Вып. 5. С. 750; Anfilov K.L., Kurochkina G.I., Bratash G.S., Grachev M.K. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 5. P. 939. doi 10.1134/S107036321905013X
8. Родин И.А., Байгильдиев Т.М., Крылов В.И., Осипов В.Н., Крылов И.И., Яшкир В.А., Рыбальченко И.В. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. Вып. 4. С. 557; Rodin I.A., Baygildiev T.M., Krylov V.I., Krylov I.I., Yashkir V.A., Rybalchenko I.V., Osipov V.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 4. P. 619. doi 10.31857/S0044460X20040101
9. Hetherington L., Greedy B., Gouverneur V. // *Tetrahedron.* 2000. Vol. 56. P.2053. doi 10.1016/S0040-4020(00)00080-6
10. Keglevich G., Kovacs A., Toke L. // *Heteroatom Chem.* 1993. Vol. 4. P. 329. doi 10.1002/hc.520040405
11. Keglevich G., Balint E., Kiss N. Z., Jablonkai E., Hegedus L., Grun A., Greiner I. // *Curr. Org. Chem.* 2011. Vol. 15. P. 1802. doi 10.2174/138527211795656570
12. Keglevich G., Radai Z., Harsagi N., Szigetvari A., Kiss N.Z. // *Heteroatom Chem.* 2017. Vol.28. P. 21394. doi 10.1002/hc.21394
13. Atherton F.R., Howard H.T., Todd A.R. // *J. Chem. Soc.* 1948. P.1106. doi 10.1039/JR9480001106
14. Zhang X., Shi Z., Shao C., Zhao J., Wang D., Zhang G., Li L. // *Eur J. Org. Chem.* 2017. Vol.14. P. 1884. doi 10.1002/ejoc.201700344

3-Substituted 1H-Phospholane Oxides in the Synthesis of 1-Hydroxy- and 1-Mercaptophospholane Oxides

A. L. Makhamatkhanova^{a,*}, T. V. Tyumkina^a, V. M. Yanybin^a, and E. A. Paramonov^a

^a Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia

*e-mail: alena_ink@mail.ru

Received October 5, 2022; revised November 6, 2022; accepted November 11, 2022

A method for the synthesis of 3-alkyl(benzyl)-1-hydroxy- and -1-mercaptophospholane oxides from 3-substituted 1H-phospholane oxides was proposed. The starting 1H-phospholane oxides were synthesized *in situ* in one step under mild conditions, starting from the corresponding alumolanes.

Keywords: 3-substituted 1H-phospholane oxides, 1-hydroxyphospholane oxides, 1-mercaptophospholane oxides, alumolanes