

ФОСФИН-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ИМИДОВ И ГИДРОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ К ДИВИНИЛСУЛЬФОНУ

© 2022 г. А. В. Ильин^{а,*}, А. Ф. Губаев^а, Е. В. Заржицкая^а, Д. Р. Исламов^а, Е. С. Кучаев^а

^а Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт имени А. М. Бутлерова,
ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия
*e-mail: Antonilin.1989@mail.ru

Поступило в редакцию 28 марта 2022 г.
После доработки 26 апреля 2022 г.
Принято к печати 5 мая 2022 г.

Разработан эффективный метод фосфин-катализируемого присоединения гидрофосфорильных соединений и циклических имидов дикарбоновых кислот к дивинилсульфону. Реакция протекает в мягких условиях с образованием соответствующих аддуктов с высоким выходом.

Ключевые слова: фосфин-катализируемые реакции, реакция Михаэля, реакция Пудовика, дивинилсульфон, фосфониевая соль, бисфосфонат

DOI: 10.31857/S0044460X22070034, **EDN:** CPNUEF

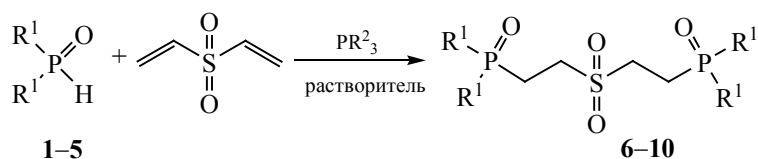
Винил- и дивинилсульфоны находят применение в органическом синтезе благодаря их доступности и высокому синтетическому потенциалу. В биоорганической и биомедицинской химии дивинилсульфон используется в качестве сшивающего агента в синтезе гидрогелей [1–5] и полимеров-сорбентов на основе циклодекстринов [6]. Винилсульфоны нашли применение в производстве линз, поглощающих УФ излучение [7], электропроводящих полимеров [8, 9], электролитов литий-ионных аккумуляторов [10]; продукты гидрофосфорилирования дивинилсульфона используются в качестве антипиренов [11]. Получение новых соединений путем функционализации дивинилсульфона представляет собой важную задачу.

Один из наиболее распространенных способов функционализации соединений с кратными связями, активированными электроноакцепторными группами, – это реакция присоединения нуклеофила – донора Михаэля к электронодефицитным

алкенам (к акцептору Михаэля) [12–14]. С помощью различных доноров Михаэля можно создать большое разнообразие полифункциональных соединений. Хорошо известны реакции окса- [15–17], аза- [18, 19], сульфа- [20, 21], фосфа- [22, 23] и карбо-Михаэля [24–26]. В качестве катализаторов в этих реакциях используются третичные амины [27–29], неорганические основания [30–33] и другие соединения [34–36]. Еще один перспективный вид катализаторов реакции Михаэля – третичные фосфины [15, 37, 38], которые могут быть успешно использованы для катализа присоединения к дивинилсульфону.

Ранее был предложен катализ третичными фосфинами реакций гидрофосфорильных соединений и имидов дикарбоновых кислот с активированными алкенами и алкинами [37–40]. При катализе реакций трибутилфосфином для получения высоких выходов не нужны нагревание и инертная атмосфера.

Схема 1.



R¹ = OEt (**1**, **6**), OBn (**2**, **7**), Ph (**3**, **8**), *p*-Tol (**4**, **9**), нафт-1-ил (**5**, **10**).

Катализ третичными фосфинами был выбран и для реакций на основе дивинилсульфона, в котором присутствуют два винильных фрагмента, что позволяет получить в одну стадию продукты присоединения двух эквивалентов нуклеофила. Поскольку третичные фосфины – эффективные катализаторы реакции Пудовика [39, 40], была проведена оптимизация условий проведения при-

соединения фосфитов и фосфинитов к дивинилсульфону на примере присоединения соединения **1** (схема 1, табл. 1).

При проведении реакций присоединения диэтилфосфита **1** к дивинилсульфону в соотношении 1:1 в небольших количествах образуется продукт присоединения одного эквивалента фосфита, од-

Таблица 1. Оптимизация условий фосфин-катализируемых реакций присоединения гидрофосфорильных соединений **1–5** к дивинилсульфону

Адденд	Nu:алкен	PR ₂ ³	Растворитель	Количество катализатора PR ₂ ³ , мол%	Конверсия адденда ^a , %		Аддукт	Выход ^b , %
					1 ч	24 ч		
1	2:1	PBu ₃	MeCN	5	6	13	6	82
			MeCN	15	10	36		
			MeCN	30	30	86		
			MeCN	40	36	78		
			DMFA	30	27	73		
			DMCO	30	11	38		
2	1:1	PPh ₃	MeCN	30	0	0	7	85
	2:1		PBu ₃	MeCN	30	38/13 ^b		
3	2:1	PBu ₃	MeCN	5	15	–	8^г	97
			DMFA	5	16	–		
			DMCO	5	8	–		
4	2:1	PBu ₃	MeCN	30	–	–	9	86
			DMFA	30	99	–		
5	2:1	PBu ₃	DMFA	30	–	–	10	75

^a По данным ЯМР ³¹P.

^b Выход продукта реакции после очистки.

^b Соотношение продуктов присоединения двух и одного эквивалента нуклеофила.

^г Выпадает из реакционной смеси.

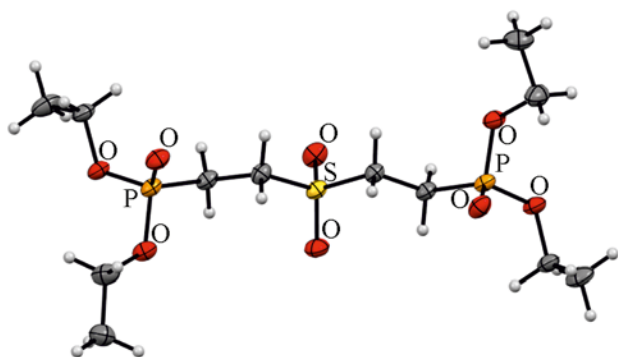


Рис. 1. Общий вид молекулы тетраэтил[сульфонил-бис(этан-2,1-диил)]бисфосфоната **6** в кристалле.

нако выделить его в чистом виде не удалось. В ацетонитриле в присутствии 30 мол% трибутилфосфина удалось достигнуть конверсии диэтилфосфита 86% в продукт бисприсоединения за 24 ч. Реакция с дибензилфосфитом в тех же условиях приводит к продукту присоединения двух эквивалентов фосфита с высоким выходом. Как было показано ранее, дифенилфосфинит **3** проявляет бóльшую реакционную способность по сравнению с диалкилфосфитами [41]. Действительно, в присутствии 30 мол% трибутилфосфина реакция присоединения соединения **3** к дивинилсульфону проходила в ДМФА и ацетонитриле за 1 ч с вы-

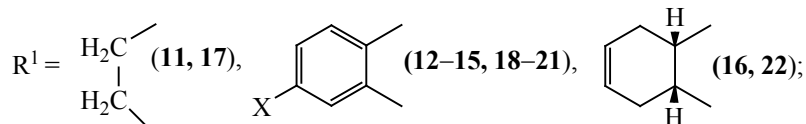
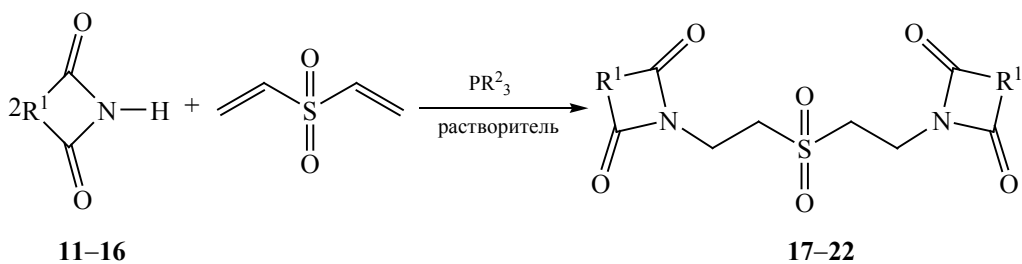
ходами, близкими к количественным. Аналогично протекали реакции с диарилфосфинитами **4**, **5**.

Все продукты присоединения были охарактеризованы комплексом физических методов исследования. Для продукта присоединения **6** двух эквивалентов диэтилфосфита удалось получить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

Таким образом, присоединение гидрофосфорильных соединений к дивинилсульфону в присутствии трибутилфосфина – эффективный метод синтеза бисфосфонатов и бисфосфиноксидов с высокими выходами.

Присоединение имидов дикарбоновых кислот **11–16** к дивинилсульфону в присутствии третичных фосфинов исследовали на примере взаимодействия дивинилсульфона с сукцинимидом **11** и фталимидом **12** (схема 2). Для определения конверсии был использован метод ЯМР ^1H , поэтому тестовые реакции с сукцинимидом проводили в дейтерированных растворителях. Конверсия имидов близка к количественной при проведении реакции в ДМСО, ДМФА и в ацетонитриле. Проведение реакции с сукцинимидом в среде ацетонитрила значительно упрощает выделение продукта присоединения. Фталимид и его производные **12–15** обладают очень низкой растворимостью в ацетонитриле, что не позволяет создать необходи-

Схема 2.



$\text{X} = \text{H}$ (**12**, **18**), NO_2 (**13**, **19**), Br (**14**, **20**), NH_2 (**15**, **21**).

Таблица 2. Оптимизация условий фосфин-катализируемых реакций присоединения имида дикарбоновых кислот **11–16** к дивинилсульфону

Имид	Растворитель	PR ² ₃	Количество катализатора, мол%	Конверсия имида ^a , %		Аддукт	Выход ^b , %
				1 ч	24 ч		
11	DMFA- <i>d</i> ₇	PBu ₃	5	99	–	17	100
	DMCO- <i>d</i> ₆	PBu ₃	5	99	–		
	MeCN- <i>d</i> ₃	PBu ₃	5	100	–		
	MeCN- <i>d</i> ₃	PBu ₃	10	100	–		
	MeCN- <i>d</i> ₃	PPh ₃	30	–	50/25 ^b		
12	DMCO- <i>d</i> ₆	PBu ₃	5	54	98	18	97
		PBu ₃	10	62	98		
		PPh ₃	30	12	72		
		PPh ₃	50	17	76		
13	DMCO	PBu ₃	5	–	–	19	80
14	DMCO	PBu ₃	5	–	–	20	100
15	DMCO	PBu ₃	5	–	–	21	70

^a По данным ЯМР ¹H.

^b Выход чистого продукта присоединения двух эквивалентов имида.

^b Соотношение продуктов присоединения двух и одного эквивалента имида к дивинилсульфону.

мую концентрацию реагентов для протекания реакции. Из двух подходящих растворителей DMFA и DMCO был выбран последний, как и для реакции с (3aR,7aS)-3a,4,7,7a-тетрагидро-1*H*-изоиндол-1,3(2*H*)-дионом **16**.

Для определения оптимального типа катализатора и его количества реакции проводили в присутствии трибутил- и трифенилфосфинов, взятых в различных соотношениях (табл. 2).

Фосфин-катализируемые реакции присоединения имида **11–16** к дивинилсульфону протекают с высокими выходами, в некоторых случаях с количественными; присутствие заместителей (бром-, нитро- и аминогруппа) не препятствует протеканию фосфин-катализируемой реакции β-присоединения по кратным связям дивинилсульфона. Некоторое снижение выхода соединения **21** с аминогруппой в положении 4 фталимида связано не с условиями протекания реакции, а лишь с более высокой растворимостью этого вещества в диэтиловом эфире, что затруднило очистку продукта реакции после удаления растворителя из реакционной смеси. Количественный выход бромпроизводного **20** можно объяснить очень низкой растворимостью последнего в DMCO, продукт ре-

акции выпадал в чистом виде прямо из реакционной смеси.

Таким образом разработанный метод одностадийного синтеза β,β-бисимида-, бисфосфонато-, бис(фосфиноксидо)сульфонов показал отличные результаты, однако оставался открытым вопрос, возможно ли остановить реакцию на стадии образования продукта моноприсоединения.

Ранее было показано, что присоединение имида к метилпропиолату удавалось остановить на стадии α-моноприсоединения и избежать последующей реакции β-присоединения путем изменения растворителя [39, 40]. Это возможно, так как реакции α- и β-присоединения нуклеофилов к алкинам и алкенам протекают по разным механизмам [36–41]. При присоединении к дивинилсульфону замена растворителя не могла бы привести к аналогичным результатам, поскольку оно состоит из двух одинаковых реакций фосфин-катализируемого β-присоединения. Одним из вариантов оставалось проведение реакции при соотношении реагентов 1:1 с использованием менее активного катализатора трифенилфосфина. Чтобы проверить возможность присоединения фосфина к кратным связям бисалкена, была проведена реакция три-

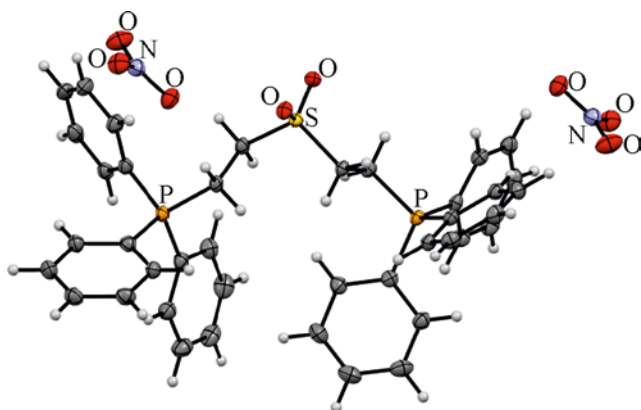


Рис. 2. Общий вид молекулы бисфосфониевой соли **23** в кристалле.

фенилфосфина с дивинилсульфоном в соотношении 2:1 в присутствии сильной азотной кислоты (схема 3).

В этом случае единственным продуктом присоединения была бисфосфониевая соль **23**. Для данного соединения удалось получить кристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

При проведении реакции сукцинимид с дивинилсульфоном в соотношении 1:1 в присутствии трифенилфосфина был изменен порядок смешения реагентов, что способствовало получению моноаддукта. Реакции присоединения 2 экв. имида обычно проводят при недостатке активирован-

ного алкена в смеси, добиваясь этого медленным добавлением его раствора к раствору имида с третичным фосфином. Если предварительно смешать сукцинимид с дивинилсульфоном и к этой смеси прибавлять раствор трифенилфосфина, получается преимущественно продукт моноприсоединения с небольшим количеством бисаддукта. Выделить полученный продукт моноприсоединения не удалось, так как в ходе выделения он вступал в побочные реакции с участием трифенилфосфина. Для доказательства образования продукта моноприсоединения мы получили его фосфониевую соль. В реакционную смесь сукцинимид с дивинилсульфоном (1:1) в присутствии 30 мол% трифенилфосфина через 30 мин было добавляли еще 70 мол% трифенилфосфина и избыток азотной кислоты (схема 4).

Фосфониевая соль **24** образуется с высокой конверсией реагентов, однако на стадии выделения возникают потери, поэтому выход чистого продукта реакции оказался значительно меньше теоретического.

Таким образом, разработана методика проведения фосфин-катализируемых реакций присоединения двух эквивалентов азот- и фосфорсодержащих нуклеофилов к дивинилсульфону, позволяющая получить с высокими выходами бисимиды, бисфосфонаты и бисфосфиноксиды в одну стадию в мягких условиях.

Схема 3.

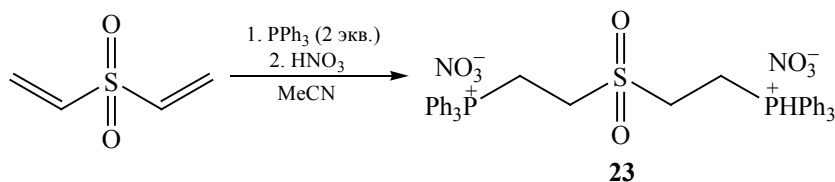
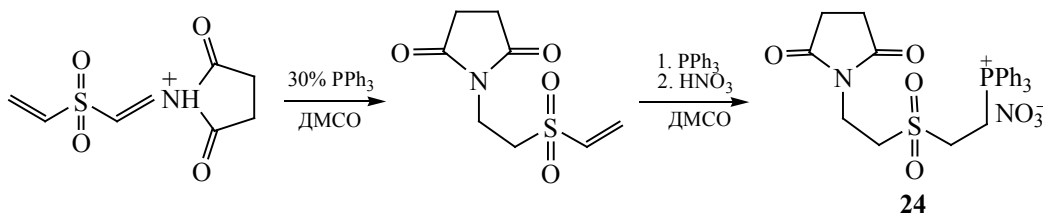


Схема 4.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР записаны при комнатной температуре на приборе Bruker Avance III 400, рабочие частоты: 400 (^1H), 161.9 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), 100.6 МГц ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Химические сдвиги определяли относительно сигналов остаточных протонов в дейтерированном растворителе. Для спектров ЯМР ^{31}P в качестве внешнего стандарта использовали 85%-ную H_3PO_4 . ИК спектры записаны на приборе Spectrum two PerkinElmer с использованием приставки НПВО в диапазоне от 4000 до 450 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений **6** и **23** проводили на четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy S с детектором HyPix и микрофокусной рентгеновской трубкой PhotonJet с использованием излучения CuK_α (λ 1.54184 Å) при 100 К. Полученные данные проиндексированы и интегрированы с помощью пакета программ CrysAlisPro. Учет поглощения проведен с использованием модуля ABSPACK: численная коррекция поглощения на основе гауссовского интегрирования по многогранной кристаллической модели и эмпирическая коррекция поглощения на основе сферических гармоник в соответствии с симметрией кристалла. Модуль GRAI использовали для анализа систематических затуханий и определения пространственной группы симметрии. Структура решена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов с использованием SHELXL [42,43]. Все не водородные атомы были уточнены анизотропно. Атомы водорода помещены в расчетные положения и уточнены в модели *наездника*. Изображения сгенерированы с помощью программы Mercury 4.1 [44]. Кристаллы соединений получали методом медленного испарения ацетонитрила (**6**) и воды (**23**).

Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры соединения **6** (CCDC 2160291): $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{P}_2\text{S}$ (M 394.34 г/моль), моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$ (no. 14); a 16.6012(5), b 13.5203(4), c 18.2786(7) Å, β 109.627(4)°, V 3864.3(2) Å³, Z 8, T 99.9(8) К, $\mu(\text{CuK}_\alpha)$ 3.366 mm^{-1} , $d_{\text{выч}}$ 1.356 г/см³; измерено 23953 отражений ($5.652^\circ \leq 2\theta \leq 152.774^\circ$), 7672 уникальных отражений (R_{int} 0.0806, R_{sigma} 0.0624), R_1 0.0659 [$I > 2\sigma(I)$] и wR_2 0.2051.

Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры соединения **23** (CCDC

2160290): $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{S}$ (M 768.72 г/моль), моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$ (no. 14); a 14.7927(3), b 18.0414(3), c 14.6784(3) Å, β 109.663(2)°, V 3688.96(12) Å³, Z 4, T 103(1) К, $\mu(\text{CuK}_\alpha)$ 2.074 mm^{-1} , $d_{\text{выч}}$ 1.384 г/см³; измерено 47742 отражений ($6.344^\circ \leq 2\theta \leq 154.384^\circ$), 7654 уникальных отражений (R_{int} 0.0578, R_{sigma} 0.0355), R_1 0.0385 [$I > 2\sigma(I)$] и wR_2 0.1026.

Общая методика фосфин-катализируемого присоединения имидов и гидрофосфорильных соединений к дивинилсульфону. При непрерывном перемешивании смешивали 0.006 моль имида или гидрофосфорильного соединения в 4 мл растворителя и трибутилфосфин в количестве от 5 до 30 мол% (табл. 1 и 2). Затем при непрерывном перемешивании по каплям добавляли 0.003 моль (0.355 г) дивинилсульфона в 4 мл соответствующего растворителя (табл. 1 и 2) в течение 15 мин. Все реакции проводили при комнатной температуре. Полноту протекания реакции контролировали с помощью ЯМР ^{31}P и ^1H . По завершении реакции растворитель отгоняли при пониженном давлении. Продукты реакции осаждали диэтиловым эфиром, отфильтровывали и сушили 3 ч при пониженном давлении.

Тетраэтил[сульфонилбис(этан-2,1-диил)]дифосфонат (6). Выход 82%, бесцветные кристаллы, т. пл. 85°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1238 с (P=O), 1124 с (S=O), 1014 с (P–O–C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.34 т (12H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{PC}}$ 7.0 Гц), 2.18–2.30 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 3.18–3.26 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 4.08–4.19 м (8H, POCH_2CH_3). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.5 д (POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{PC}}$ 6.0 Гц), 18.5 д ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, $^1J_{\text{PC}}$ 144.5 Гц), 47.0 д ($\text{PCH}_2\text{C}-\text{H}_2\text{S}$, $^2J_{\text{PC}}$ 2.4 Гц), 62.5 д (POCH_2CH_3 , $^2J_{\text{PC}}$ 6.5 Гц). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ_{P} 26.3 м. д. Найдено, %: С 36.21; Н 7.25; Р 15.64; S 8.20. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{P}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 36.55; Н 7.16; Р 15.71; S 8.13.

Тетрабензил[сульфонилбис(этан-2,1-диил)]дифосфонат (7). Выход 85%, белый порошок, т. пл. 130°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1289 с (P=O), 1172 с (S=O), 1017 с (P–O–C). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 2.13–2.36 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 3.31–3.42 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 4.98–5.15 м (8H, CH_2OP), 7.28–7.47 м (20H_{Ar}). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 17.6 д ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, $^1J_{\text{PC}}$ 140.7 Гц), 45.5 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 67.0 д ($\text{POCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $^2J_{\text{PC}}$ 6.0 Гц), 127.9 д (C_{Ar} , $^3J_{\text{PC}}$ 10.8 Гц), 128.3 (C_{Ar}),

128.5 (C_{Ar}), 128.3 (C_{Ar}), 128.5 д (C_{Ar}^i , $^3J_{PC}$ 6.1 Гц). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (ДМСО- d_6): δ_P 28.4 м. д. Найдено, %: С 59.38; Н 5.81; Р 9.60; S 5.04. $C_{32}H_{36}O_8P_2S$. Вычислено, %: С 59.81; Н 5.65; Р 9.64; S 4.99.

Сульфонилбис(этан-2,1-диил)бисдифенилфосфин оксид (8). Выход 97%, белый порошок, т. пл. 191°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1435 ср (P–Ar), 1179 с (P=O), 1117 с (S=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 2.71–2.80 м (4H, CH_2CH_2S), 3.18–3.25 м (4H, CH_2CH_2S), 7.48–7.61 м (12H_{Ar}), 7.70–7.77 м (8H_{Ar}). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 22.5 д (PCN_2CH_2S , $^1J_{PC}$ 68.4 Гц), 46.2 с (PCN_2CH_2S), 129.2 д (C_{Ar}^m , $^3J_{PC}$ 12.1 Гц), 130.9 д (C_{Ar}^o , $^2J_{PC}$ 9.7 Гц), 131.0 д (C_{Ar}^i , $^1J_{PC}$ 101.8 Гц), 132.8 д (C_{Ar}^n , $^4J_{PC}$ 2.2 Гц). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ_P 30.9 м. д. Найдено, %: С 64.12; Н 5.52; Р 11.82; S 6.21. $C_{28}H_{28}O_4P_2S$. Вычислено, %: С 64.36; Н 5.40; Р 11.86; S 6.14

Сульфонилбис(этан-2,1-диил)бисди(п-толил)фосфин оксид (9). Выход 86%, белый порошок, т. пл. 180°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1175 с (P=O), 1141 с (S=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 2.61 с (12H, $C_{Ar}CH_3$), 2.63–2.71 м (8H, CH_2CH_2S), 3.12–3.19 м (8H, CH_2CH_2S), 7.25–7.31 м (8H_{Ar}), 7.55–7.62 м (8H_{Ar}). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 21.7 с ($C_{Ar}CH_3$), 22.26 д (PCN_2CH_2S , $^1J_{PC}$ 68.5 Гц), 46.2 (PCN_2CH_2S), 127.6 д (C_{Ar}^i , $^1J_{PC}$ 104.2 Гц), 127.6 д (C_{Ar}^m , $^3J_{PC}$ 12.3 Гц), 131.2 д (C_{Ar}^o , $^2J_{PC}$ 9.0 Гц), 143.2 (C_{Ar}^n). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ_P 30.6 м. д. Найдено, %: С 66.25; Н 6.35; Р 10.65; S 5.61. $C_{32}H_{36}O_4P_2S$. Вычислено, %: С 66.42; Н 6.27; Р 10.71; S 5.54.

Сульфонилбис(этан-2,1-диил)бис[ди(нафт-1-ил)фосфин оксид] (10). Выход 75%, белый порошок, т. пл. 191°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1160 с (P=O), 1136 с (S=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 3.04–3.18 м (4H, CH_2CH_2S), 3.31–3.42 м (4H, CH_2CH_2S), 7.41–7.52 м (12H_{Ar}), 7.86–7.95 м (8H_{Ar}), 8.00–8.07 м (4H_{Ar}), 8.50–8.57 м (4H_{Ar}). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 22.8 д (PCN_2CH_2S , $^1J_{PC}$ 69.8 Гц), 46.7 с (PCN_2CH_2S), 124.8 (C_{Ar}), 124.9 (C_{Ar}), 126.06 (C_{Ar}), 126.11 (C_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 129.4 (C_{Ar}), 132.2 (C_{Ar}), 132.3 (C_{Ar}), 133.2 (C_{Ar}), 133.3 (C_{Ar}), 134.1 с (C_{Ar}). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ_P 35.1 м. д. Найдено, %: С 73.01; Н 5.13; Р 8.50; S, 4.51. $C_{44}H_{36}O_4P_2S$. Вычислено, %: С 73.12; Н 5.02; Р 8.57; S, 4.44.

1,1'-[Сульфонилбис(этан-2,1-диил)]дипирролидин-2,5-дион (17). Выход 100%, белый порошок, т. пл. 259°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1687 с (C=O), 1125 с (S=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 2.75 с [8H, (O)CCH₂CH₂C(O)], 3.43 т (4H, CH_2CH_2S , 3J 6.5 Гц), 3.98 т (4H, CH_2CH_2S , 3J 6.5 Гц). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 28.3 [(O)CCH₂CH₂C(O)], 32.2 (CH_2CH_2S), 48.2 (CH_2CH_2S), 177.0 (C=O). Найдено, %: С 45.42; Н 5.18; N 8.79; S 10.20. $C_{12}H_{16}N_2O_6S$. Вычислено, %: С 45.56; Н 5.10; N 8.86; S 10.14.

2,2'-[Сульфонилбис(этан-2,1-диил)]бис-[1H-изоиндол-1,3(2H)-дион] (18). Выход 97%, белый порошок, т. пл. 155°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1698 с (C=O), 1131 с (S=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.75 т (4H, CH_2CH_2S , 3J 6.8 Гц), 3.18 т (4H, CH_2CH_2S , 3J 6.8 Гц), 6.98–7.08 м (8H_{Ar}). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 30.6 (CH_2CH_2S), 49.3 (CH_2CH_2S), 123.2 [C(O) $C_{Ar}C_{Ar}H$], 132.1 [C(O) C_{Ar}], 135.0 [C(O) $C_{Ar}C_{Ar}HC_{Ar}H$], 167.4 (C=O). Найдено, %: С 58.14; Н 3.99; N 6.72; S 7.82. $C_{20}H_{16}N_2O_6S$. Вычислено, %: С 58.25; Н 3.91; N 6.79; S 7.77.

2,2'-[Сульфонилбис(этан-2,1-диил)]бис[5-нитро-1H-изоиндол-1,3(2H)-дион] (19). Выход 80%, светло-коричневый порошок, т. пл. 236°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1712 с (C=O), 1533 с [$\nu_{as}(C_{Ar}-NO_2)$], 1341 с [$\nu_s(C_{Ar}-NO_2)$], 1111 с (S=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 3.63 т (4H, CH_2CH_2S , 3J 6.8 Гц), 4.06 т (4H, CH_2CH_2S , 3J 6.8 Гц), 8.14 д ($C_{Ar}C_{Ar}HC_{Ar}H$, 3J 8.2 Гц), 8.61 д [C(O) $C_{Ar}C_{Ar}HCNO_2$, 4J 1.9 Гц], 8.64 д. д [C(O) $C_{Ar}HC_{Ar}HCNO_2$, 3J 8.2, 4J 1.9 Гц]. Найдено, %: С 47.69; Н 2.90; N 11.05; S 6.43. $C_{20}H_{14}N_4O_{10}S$. Вычислено, %: С 47.81; Н 2.81; N 11.15; S 6.38.

2,2'-[Сульфонилбис(этан-2,1-диил)]бис[5-бром-1H-изоиндол-1,3(2H)-дион] (20). Выход 100%, белый порошок, т. пл. 183°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1721 с (C=O), 1136 с (S=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 3.58 т (4H, CH_2CH_2S , 3J 6.7 Гц), 4.00 т (4H, CH_2CH_2S , 3J 6.7 Гц), 7.81 д ($C_{Ar}C_{Ar}HC_{Ar}H$, 3J 8.8 Гц), 8.05 д. д [C(O) $C_{Ar}HC_{Ar}HCBr$, 3J 7.9, 4J 1.7 Гц], 8.08 д [C(O) $C_{Ar}C_{Ar}HCBr$, 4J 1.3 Гц]. Найдено, %: С 42.02; Н 2.51; N 4.85; S 5.69. $C_{20}H_{14}Br_2N_2O_6S$. Вычислено, %: С 42.13; Н 2.47; N 4.91; S 5.62.

2,2'-[Сульфонилбис(этан-2,1-диил)]бис[5-амино-1*H*-изоиндол-1,3(2*H*)-дион] (21). Выход 70%, коричневый порошок, т. пл. 190°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3340 сл (ArNH₂), 1689 с (C=O), 1125 с (S=O). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 3.51 т (4H, CH₂CH₂S, ³J 6.9 Гц), 3.91 т (4H, CH₂CH₂S, ³J 6.7 Гц), 6.51 м (4H, C_{Ar}NH₂), 6.79 д [C(O)C_{Ar}HC_{Ar}HCNHN₂, ³J 8.3, ⁴J 2.0 Гц], 6.91 д [C(O)C_{Ar}C_{Ar}HCNHN₂, ⁴J 2.0 Гц], 7.48 д (C_{Ar}C_{Ar}HC_{Ar}H, ³J_{NH} 11.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C {¹H} (DMCO-*d*₆), δ _C, м. д.: 30.2 (CH₂CH₂S), 49.5 (CH₂CH₂S), 107.1 (C_{Ar}), 116.6 (C_{Ar}), 125.1 (C_{Ar}), 134.5 (C_{Ar}), 155.1 (C_{Ar}NH₂), 167.4 (C=O), 167.8 (C=O). Найдено, %: C 54.17; H 4.21; N 12.59; S 7.32. C₂₀H₁₈N₄O₆S. Вычислено, %: C 54.29; H 4.10; N 12.66; S 7.25.

(3*aR*,3*a'R*,7*aS*,7*a'S*)-2,2'-[Сульфонилбис(этан-2,1-диил)]бис[3*a*,4,7,7*a*-тетрагидро-1*H*-изоиндол-1,3(2*H*)-дион] (22). Выход 85%, белый порошок, т. пл. 169°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1697 с (C=O), 1134 с (S=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.19–2.60 м [8H, CH₂, CHC(O)], 3.08–3.14 м [4H, CHC(O)], 3.10 т (4H, CH₂CH₂S, ³J 6.6 Гц), 3.33 т (4H, CH₂CH₂S, ³J 6.6 Гц), 5.84–5.92 м (4H, C_{sp}2H). Спектр ЯМР ¹³C {¹H} (CDCl₃), δ _C, м. д.: 23.4 [CH₂CHC(O)], 32.3 с (CH₂CH₂S), 39.2 [CHC(O)], 48.6 (CH₂CH₂S), 127.8 (HC=CH), 179.7 (C=O). Найдено, %: C 57.01; H 5.83; N 6.60; S 7.69. C₂₀H₂₄N₂O₆S. Вычислено, %: C 57.13; H 5.75; N 6.66; S 7.63.

Нитрат сульфонилбис(этан-2,1-диил)бис(трифенилфосфония) (23). К смеси 0.002 моль (0.236 г) дивинилсульфона и 0.004 моль (1.049 г) трифенилфосфина, растворенного в 7 мл ДМСО, при непрерывном перемешивании по каплям добавляли 1 мл концентрированной азотной кислоты. Через 3 ч отгоняли растворитель и непрореагировавшую кислоту при пониженном давлении. Соль осаждали диэтиловым эфиром, осадок отфильтровывали и сушили 3 ч при пониженном давлении. Выход 85%, светло-желтые кристаллы. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1435 ср (P–Ar), 1364 с (NO₃⁻), 1156 с (S=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 3.81–3.90 м (4H, SCH₂CH₂P), 4.19–4.30 м (4H, SCH₂CH₂P), 7.66–7.74 м (12H_{Ar}), 7.75–7.85 м (18H_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C {¹H} (CDCl₃), δ _C, м. д.: 17.5 д (PCH₂CH₂S, ¹J_{PC} 53.6 Гц), 46.2 PCH₂CH₂S), 117.1 д (Cⁱ_{Ar}, ¹J_{PC} 87.3 Гц), 130.8 д (C^m_{Ar}, ³J_{PC} 12.9 Гц), 133.9 д (C^o_{Ar}, ²J_{PC} 10.4 Гц), 135.6 д (Cⁿ_{Ar}, ⁴J_{PC} 2.6 Гц). Спектр ЯМР

³¹P {¹H} (CDCl₃): δ _P 24.5 м. д. Найдено, %: C 62.31; H 5.02; N 3.59; P 8.02; S 4.21. C₄₀H₃₈N₂O₈P₂S. Вычислено, %: C 62.49; H 4.98; N 3.64; P 8.06; S 4.17.

Нитрат {2-[2-(2,5-диоксопирролидин-1-ил)-этилсульфонил]этил}трифенилфосфония (24). К смеси 0.006 моль (0.709 г) дивинилсульфона и 0.006 моль (0.595 г) сукцинимиды, растворенного в ДМСО, при непрерывном перемешивании по каплям добавляли 0.002 моль (0.525 г) трифенилфосфина, растворенного в 9 мл ДМСО. Через 6 ч к реакционной смеси при перемешивании добавляли 0.004 моль (1.049 г) трифенилфосфина, а через 20 мин по каплям добавляли 1 мл концентрированной азотной кислоты. Через сутки отгоняли растворитель и непрореагировавшую кислоту при пониженном давлении. Продукт реакции выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – этилацетат. Фракции с продуктом реакции объединяли, упаривали и сушили полученную соль 3 ч при пониженном давлении. Выход 54%, светло-желтая смола. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1696 с (C=O), 1438 ср (P–Ar), 1402 ср (NO₃⁻), 1149 с (S=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.52 с [4H, (O)CCH₂CH₂C(O)], 3.35–3.44 м (2H, CH₂CH₂), 3.45–3.52 м (2H, CH₂CH₂), 3.73–3.82 м (2H, CH₂CH₂), 3.83–3.94 м (2H, CH₂CH₂), 7.52–7.53 м (12H_{Ar}), 7.65–7.72 м (3H_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C {¹H} (CDCl₃), δ _C, м. д.: 17.2 д (PCH₂CH₂S, ¹J_{PC} 56.7 Гц), 28.3 [(O)CCH₂CH₂C(O)], 32.1 (NCH₂CH₂S), 45.2 (PCH₂CH₂S), 49.0 с (NCH₂CH₂S), 116.8 д (Cⁱ, ¹J_{PC} 87.2 Гц), 130.9 д (C^m, ³J_{PC} 12.8 Гц), 133.6 д (C^o, ²J_{PC} 10.3 Гц), 135.7 д (Cⁿ, ⁴J_{PC} 3.2 Гц), 177.4 (C=O). Спектр ЯМР ³¹P {¹H} (CDCl₃): δ _P 24.1 м. д. Найдено, %: C 57.45; H 5.09; N 5.09; P 5.72; S 5.99. C₂₆H₂₇N₂O₇PS. Вычислено, %: C 57.56; H 5.02; N 5.16; P 5.71; S 5.91

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ильин Антон Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2706-9898>

Исламов Даут Ринатович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5988-1012>

Кучаев Евгений Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3061-5084>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He C., Ji H., Qian Y., Wang Q., Liu X., Zhao W., Zhao Ch. // *J. Mater. Chem. (B)*. 2019. Vol. 7. P. 1186. doi 10.1039/c8tb02671h
2. Olmo J.A., Alonso J.M., Martínez V.S., Ruiz-Rubio L., Gonzalez R.P., Vilas-Vilela J.L., Perez-Alvarez L.P. // *Mater. Sci. Eng. (C)*. 2021. Vol. 125. P. 112102. doi 10.1016/j.msec.2021.112102
3. Qiu Y., Pruitt J.D., Nelson J. Pat. WO 2018/055490A1 (2018).
4. Stewart S.A., Coulson M.B., Zhou C., Burke N.A.D., Stover H.D.H. // *Soft Matter*. 2018. Vol. 14. P. 8317. doi 10.1039/C8SM01066H
5. Gomez I., Alesanco Y., Blázquez J. A., Viñuales A., Colmenares L. C. // *Polymers*. 2020. Vol. 12. N. 11. P. 2686. doi 10.3390/polym12112686
6. Morales-Sanfrutos J., Lopez-Jaramillo F.J., Elremaily M.A.A // *Molecules*. 2015. Vol. 20. N 3. P. 3565. doi 10.3390/molecules20033565
7. Sato T., Yamazaki Y., Basuki J.S., Hughes T.C., Macdonald J.M., Kempinnen K.P. Pat. WO 2020/118361A1 (2020).
8. Miyamoto T. Pat. WO 2020/129854A1 (2020).
9. Mantione D., Agua I., Schaafsma W., El Mahmoudy M., Uguz I., Sanchez-Sanchez A., Sardon H., Castro B., Malliaras G. G., Mecerreyes D. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. N 21. P. 18254. doi 10.1021/acsami.7b02296
10. Du Z., Belharouak I., Wood D. Pat. WO 2020/131648A1 (2020).
11. Gaan S., Hufenus. R., Nazir R. Pat. WO 2020245434A1 (2020).
12. Malkar R.S., Jadhav A.L., Yadav G.D. // *Mol. Cat.* 2020. Vol. 485. P. 110814. doi 10.1016/j.mcat.2020.110814
13. Rulev A.Yu. // *RSC Adv*. 2014. Vol. 4. P. 26002. doi 10.1039/c4ra04179h
14. Vinogradov M.G., Turova O.V., Zlotin S.G. // *Org. Biomol. Chem*. 2019. Vol 17. P. 3670. doi 10.1039/C8OB03034K
15. Strasser S., Slugovc C. // *Bioconjugate Chem*. 2020. Vol. 31. N 11. P. 2482. doi 10.1021/acs.bioconjchem.0c00487
16. Strasser S., Wappla C., Slugovc C. // *Polym. Chem*. 2017. Vol. 8. P. 1797. doi 10.1039/C7PY00152E
17. Strasser S., Slugovc C. // *Cat. Sci. Technol*. 2015. Vol. 5. P. 5091. doi 10.1039/C5CY01527H
18. Sushmita A.T., Saini K.M., Verma A.K. // *Eur. J. Org. Chem*. 2020. Vol. 2020. N. 22. P. 3312. doi 10.1002/ejoc.202000373
19. Sole D., Pérez-Janer F., Zulaica E., Guastavino J.F., Fernandez I. // *ACS Catal*. 2016. Vol. 6 N. 3. P. 1691. doi 10.1021/acscatal.6b00027
20. Xiao R., Shen A., Jin G., Yu W., Guo Z., Zeng J. // *J. Chromatogr. (A)*. 2020. Vol. 1617. P. 460807. doi 10.1016/j.chroma.2019.460807
21. David A.H.G., García-Cerezo P., Campaña A.G., Santoyo-González F., Blanco V. // *Chem. Eur. J*. 2019. Vol. 25. N. 24. P. 6170. doi 10.1002/chem.201900156
22. Lenker H.K., Richard M.E., Reese K.P., Carter A.F., Zawisky J.D., Winter E.F., Bergeron T.W., Guydon K.S., Stockland R.A. // *J. Org. Chem*. 2012. Vol. 77. N 3. P. 1378. doi 10.1021/jo202183u
23. Stockland R.A., Taylor R.I., Thompson L.E., Patel P.B. // *Org. Lett*. 2005. Vol. 7. N 5. P. 851. doi 10.1021/ol0474047
24. Liu Q., Qiao B., Chin K. F., Tan C.-H., Jiang Z. // *Adv. Synth. Cat*. 2019. Vol. 356. N 18. P. 3777.
25. García Ruano J.L., Fernández-Salas J.A., Maestro M.C. // *J. Org. Chem*. 2012 Vol. 77 N 6 P. 2893. doi 10.1021/jo300174k
26. Bio M.M., Hansen K.B., Gipson J. // *Org. Proc. Res. Dev*. 2008. Vol. 12. N 5. P. 892. doi 10.1021/op800108s
27. Wang H., Cheng F., He W., Zhu J., Cheng G, Qu J. // *Biointerphases*. 2017. Vol. 12. P. 02C414. doi 10.1116/1.4984305
28. Düнки S.J., Cuervo-Reyes E., Opris D.M. // *Polym. Chem*. 2017. Vol. 8 P. 715. doi 10.1039/C6PY01917J
29. Plesselova S., Garcia-Cerezo P., Blanco V., Reche-Perez F. J., Hernandez-Mateo F., Santoyo-Gonzalez F., Giron-Gonzalez M.D., Salto-Gonzalez R. // *J. Med. Chem*. 2018. Vol. 61 N 16. P. 7289. doi 10.1021/acs.jmedchem.8b00854
30. Гусарова Н.К., Богданова М.В., Иванова Н.И., Чернышева Н.А., Татаринова А.А., Трофимов Б.А. // *ЖОХ*. 2006. Т. 76. Вып. 8. С. 1250; Gusarova N.K., Bogdanova M.V., Ivanova N.I., Chernysheva N.A., Tatarinova A.A., Trofimov B.A. // *Russ. J. Gen. Chem*. 2006. Vol. 76. P. 1201. doi 10.1134/S1070363206080044
31. Huang Z., Liu W., Li S., Yang Y., Guo S., Cai H. // *Synlett*. 2020. Vol. 31. N 13. P. 6170. doi 10.1055/s-0040-1707852
32. Esteves A.P., Silva M.E., Rodrigues L.M., Oliveira-Campos A.M.F., Hrdina R. // *Tetrahedron Lett*. 2007. Vol. 48. N 51. P. 9040. doi 10.1016/j.tetlet.2007.10.077

33. *Megia-Fernandez A., Ortega-Munoz M., Lopez-Jaramillo J., Hernandez-Mateo F., Santoyo-Gonzalez F.* // *Adv. Synth. Cat.* 2010. Vol. 352 N 18. P. 3306. doi 10.1002/adsc.201000530
34. *Saga Y., Han D., Kawaguchi S.-I., Ogawa A., Han L.-B.* // *Tetrahedron Lett.* 2015. Vol. 56 N 38. P. 5303. doi 10.1016/j.tetlet.2015.07.077
35. *Saga Y., Mino Y., Kawaguchi S.-I., Han D., Ogawa A., Han L.-B.* // *Tetrahedron Asym.* 2017. Vol. 28. N 1. P. 84. doi 10.1016/j.tetasy.2016.11.005
36. *Guo H., Fan Y Ch., Sun Zh., Wu Y., Kwon O.* // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. P. 10049. doi 10.1021/acs.chemrev.8b00081
37. *Ильин А.В., Антонова А.А., Хусаинова Н.Г., Галкин В.И.* // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. Вып. 11. С. 1686; *Il'in A.V., Antonova A.A., Khusainova N.G., Galkin V.I.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N. 11. P. 2207. doi 10.1134/S1070363219110070
38. *Il'in A., Gubaev A., Antonova A., Khannanov A., Galkin V.* // *Synth. Commun.* 2020. Vol. 50. P. 3287. doi 10.1080/00397911.2020.1799015
39. *Ильин А.В., Губаев А.Ф., Исламов Д.Р., Исламов К.Р., Галкин В.И.* // *ХГС.* 2021. Т.57. № 2. С. 175; *Il'in A.V., Gubaev A.F., Islamov D.R., Islamov K.R., Galkin V.I.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2021. Vol. 57. P. 175. doi 10.1007/s10593-021-02890-x
40. *Il'in A.V., Serov N.Yu., Khannanov A.A., Solodov A.N., Islamov D.R.* // *ChemistrySelect.* 2022. Vol.7. N 2. P. e202104403. doi 10.1002/slct.202104403
41. *Salin A.V., Il'in A.V., Faskhutdinov R.I., Galkin V.I., Islamov D.R., Kataeva O.N.* // *Tetrahedron Lett.* 2018. Vol 59 P. 1630. doi 10.1016/j.tetlet.2018.03.040
42. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. (A).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
43. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. (A).* 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
44. *Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2006. Vol. 39. P. 453. doi 10.1107/S002188980600731X

Phosphine-Catalyzed Addition Reactions of Imides and Hydrophosphoryl Compounds to Divinyl Sulfone

A. V. Il'in^{a,*}, A. F. Gubaev^a, E. V. Zarzhitskaya^a, D. R. Islamov^a, and E. S. Kuchaev^a

^a *A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia*

**e-mail: Antonilin.1989@mail.ru*

Received March 28, 2022; revised April 26, 2022; accepted May 5, 2022

An efficient method for the phosphine-catalyzed bisaddition of P(O)H compounds and cyclic imides to divinyl sulfone has been developed. The reaction proceeds under mild conditions and leads to the formation of the corresponding target products in high yield. On the basis of divinyl sulfone, mono- and bisphosphonium salts were obtained in high yield.

Keywords: phosphine-catalyzed reactions, Michael reaction, Pudovik reaction, divinyl sulfone, imide, phosphonium salt, bisphosphonate