

# НЕОЖИДАННО ЛЕГКИЙ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС АЛЛИЛЬНОЙ ГРУППЫ ОТ АЛЛИЛСУЛЬФИДОВ К ВТОРИЧНЫМ ФОСФИНСУЛЬФИДАМ<sup>1</sup>

© 2023 г. Н. А. Чернышева<sup>а</sup>, С. И. Верхотурова<sup>а</sup>, А. М. Налибаева<sup>б</sup>, Г. К. Бишимбаева<sup>б</sup>, С. Н. Арбузова<sup>а</sup>, С. В. Зинченко<sup>а</sup>, Б. А. Трофимов<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup> ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

<sup>б</sup> Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,

Казахстан, 050010 Алматы, ул. Кунаева, 142

\*e-mail: boris\_trofimov@irioch.irk.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 27.12.2022 г.

Принята к публикации 29.12.2022 г.

Обнаружена неожиданная реакция аллилирования вторичных фосфинсульфидов аллилсульфидами, протекающая в мягких условиях (без катализатора и растворителя при 80°C) и приводящая к аллилдиорганилфосфинсульфидам (выход до 79%). Последние в условиях реакции способны присоединять исходные вторичные фосфинсульфиды по аллильной группе против правила Марковникова, образуя пропан-1,3-диилбис(диорганилфосфинсульфиды), перспективные экстрагенты тяжелых металлов и лиганды для синтеза металлокомплексных катализаторов.

**Ключевые слова:** аллилсульфиды, вторичные фосфинсульфиды, аллилирование, аллилдиорганилфосфинсульфиды

**DOI:** 10.31857/S0514749223030035, **EDN:** SRAXZG

## ВВЕДЕНИЕ

Реакция присоединения вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов к двойной связи широко используется для образования C–P связи и синтеза практически важных фосфорсодержащих соединений [1–8]. Эти процессы реализуются, как правило, под действием радикального инициирования [1, 7] или металлокомплексных катализаторов [2, 6], а также, более редко, в некаталитических условиях и без растворителей [3, 5] (присоединение обычно проходит против правила Марковникова). Сообщалось, что соединения аллильного ряда (аллилбензолы, аллиловый спирт, аллиловые эфиры) реагируют с вторичными фосфинами [4],

фосфиноксидами [8], фосфинсульфидами [3] и фосфинселенидами [5], образуя ожидаемые антимарковниковские аддукты. Кратко описано присоединение дифенилфосфиноксида к аллилметил- и аллилфенилсульфидам [8]. Эта реакция протекает при облучении ( $\lambda > 300$  nm) реагентов с образованием соответствующих функциональных третичных фосфиноксидов антимарковниковского строения – потенциальных экстрагентов металлов и лигандов-комплексобразователей [8].

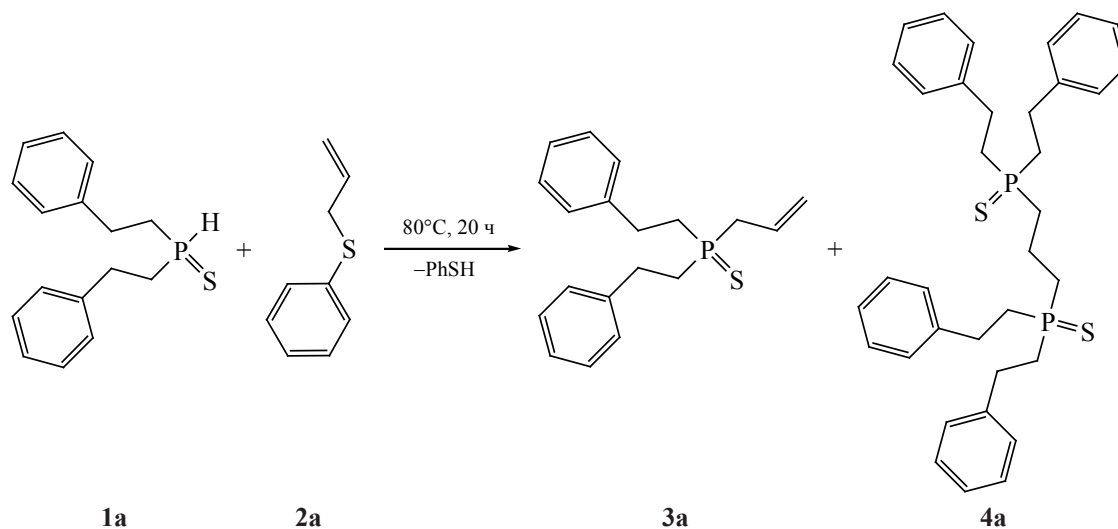
Цель настоящей работы – изучение особенностей и закономерностей реакции аллилсульфидов с вторичными фосфинсульфидами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально замечено, что дифенэтилфосфинсульфид **1a** реагирует с аллилфенилсульфи-

<sup>1</sup> Статья посвящается юбилею главного редактора журнала академика РАН И.П. Белецкой.

Схема 1



дом **2a** (комнатная температура, диоксан, УФ-облучение, 3 ч), образуя в качестве основных продуктов аллилдифенэтилфосфинсульфид **3a** и пропан-1,3-диилбис(дифенэтилфосфинсульфид) **4a** (выход 28 и 49%, соответственно, данные ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ).

При дальнейшем изучении этой реакции оказалось, что УФ-облучение не требуется для ее реализации, а ее селективность и эффективность можно повысить за счет ее проведения при нагревании ( $80^\circ\text{C}$ , 20 ч) реагентов (мольное соотношение **1a:2a**, 1:3) без растворителя и катализатора в отсутствие всякого инициирования (кроме термического) (схема 1).

При этом были синтезированы аллилфосфинсульфид **3a** и дифосфиндисульфид **4a**, выход которых составил 79 и 7%, соответственно. В реакционной смеси был идентифицирован тиофенол. В то же время ожидаемый аддукт – дифенэтил[3-(фенилтио)пропил]фосфинсульфид не был обнаружен (данные хроматомасс-спектрологии и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ).

В указанных условиях конверсия фосфинсульфида **1a** была количественной. Вместе с тем

проведение реакции при соотношении исходных реагентов **1a:2a** равном 1:2, приводит к неполной конверсии исходного фосфинсульфида (~ 70%) и к снижению выхода конечных продуктов **3a** и **4a** до 26 и 15%, соответственно. При температуре  $40\text{--}45^\circ\text{C}$  реакция практически не имеет места (выход аллилфосфинсульфида **3a** составил 3%, а дифосфиндисульфид **4a** вовсе не был обнаружен). Интересно, что растворитель (диоксан) также практически полностью тормозит реакцию: продукты **3a** и **4a** образуются в следовых количествах.

Аналогично протекают реакции аллилфенилсульфида **2a** с дифенилфосфинсульфидом **1b** и диаллилсульфида **2b** с вторичными фосфинсульфидами **1a, b**. Аллирование фосфинсульфида **1b** аллилфенилсульфидом **2a** в найденных условиях ( $80^\circ\text{C}$ , 20 ч, соотношение **1b:2a**, 1:3) приводит к образованию аллилдифенилфосфинсульфида **3b** и пропан-1,3-диилбис(дифенилфосфинсульфида) **4b** с выходом 53% и 31%, соответственно (схема 2). Диаллилсульфид **2b** реагирует с фосфинсульфидами **1a, b** при более высокой температуре ( $120^\circ\text{C}$ , 20 ч, соотношение **1a, b:2b**, 1:3), образуя третичные аллилфосфинсульфиды **3a** и **b** с выходом 58 и

Схема 2

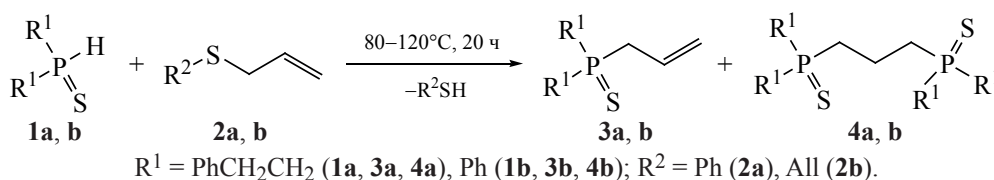
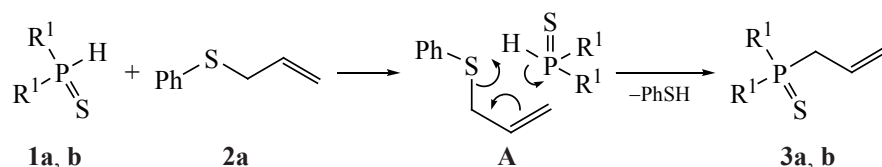


Схема 3



34%, соответственно. В реакционной смеси идентифицированы также аддукты **4a** (9%) и **b** (4%) (схема 2).

Эта неожиданная реакция аллилирования вторичных фосфинсульфидов аллилсульфидами, реализуется, по-видимому, через шестичленное циклическое переходное состояние **A** (схема 3, показано на примере аллилсульфида **2a**). Движущей силой такого согласованного циклического переноса электронов может быть легкий разрыв связи S–C с образованием в конечном счете стабильной молекулы PhSH [9, 10].

Следует отметить, что при взаимодействии вторичных фосфинсульфидов с винилфенилсульфидом в аналогичных условиях (80°C, без катализатора и растворителя) не происходит подобного процесса, приводящего к винилфосфинсульфиду, а образуются только продукты антмарковниковского присоединения [3]. Вероятно, это связано с тем, что в этом случае не может быть реализовано устойчивое шестичленное циклическое переходное состояние **A**.

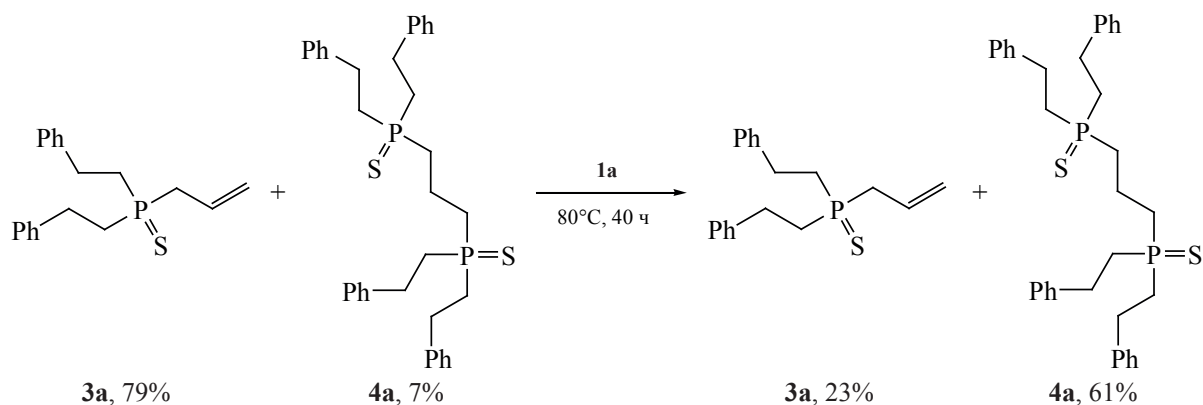
Радикальный механизм наблюдаемого переноса аллильной группы от аллилсульфидов к вторичным фосфинсульфидам кажется менее вероятным, т.к. ожидаемый в этом случае интермедиат – продукт присоединения вторичного фосфинсульфида

к аллилсульфиду – ни в одном случае не был обнаружен даже в виде следов. Кроме того, в случае радикального механизма следовало ожидать присоединения выделяющегося тиофенола к аллилфенилсульфиду. Но такой аддукт в реакционной смеси отсутствовал.

Как показано выше (схемы 1 и 2), при взаимодействии вторичных фосфинсульфидов с аллилсульфидами, кроме третичных аллилфосфинсульфидов **3**, образуются также дифосфиндисульфиды **4**. Последние, вероятно, являются результатом дальнейшего антмарковниковского присоединения вторичных фосфинсульфидов к C=C связи соединений **3**. Это предположение было подтверждено экспериментом, в котором к первоначально полученной смеси соединений **3a** и **4a** в найденных условиях (80°C, 20 ч, соотношение **1a:2a**, 1:3) был добавлен эквивалент фосфинсульфида **1a**, и реакционная смесь дополнительно нагревалась (80°C) в течение 40 ч. В результате получен с выходом 61% дифосфиндисульфид **4a** – перспективный экстрагент тяжелых металлов [11, 12] и полидентатный лиганд [13, 14] (схема 4).

Полученные результаты кроме их фундаментального интереса обладают и практической значимостью, т.к. они открывают новые возможности для получения аллилдирганилфосфинсульфи-

Схема 4



дов – потенциальных экстрагентов тяжелых металлов и бидентатных лигандов для синтеза металлокомплексов. Известные методы синтеза таких соединений либо многостадийны и малоэффективны [15], либо требуют использования токсичных, агрессивных хлоридов фосфора и особых экспериментальных условий [16].

Предварительные исследования показали, что смесь аллилдифенилфосфинсульфида **3b** и дифосфиндисульфида **4b** при их соотношении 1.7:1 эффективно (до 90.8%) извлекает кобальт, никель, цинк и серебро из азотно- и серноокислых (pH ~ 3) растворов солей этих металлов (подробные результаты будут опубликованы позднее).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  получены на спектрометрах Bruker DPX-400 и Bruker AV-400 (400.13, 100.62 и 161.98 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – ГМДС, внешний – 85%-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ЯМР  $^{31}\text{P}$ ). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  проведено с использованием 2D гомоядерного корреляционного метода COSY. Резонансные сигналы атомов углерода отнесены на основании анализа 2D гетероядерных корреляционных спектров HSQC и HMBC. Масс-спектры электронной ионизации записаны на приборе GCMS-QP5050 SHIMADZU при энергии 70 эВ. Микроанализы выполнены на анализаторе FlashEA 1112 Series. Температуры плавления (без поправок) измеряли на приборе Кофлера с микротермальной площадкой. Для УФ облучения использовали прибор УГД-2 ( $\lambda$  240–330 нм). Исходный аллилфенилсульфид получен реакцией тиофенола с 10% водным NaOH и аллилбромидом при 45–50°C. Исходный диаллилсульфид получен нагреванием (40–50°C) раствора  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО с добавлением 2-х кратного избытка аллилбромида. Исходные фосфинсульфиды **1a**, **b** получены окислением элементарной серой соответствующих фосфинов (дифенэтилфосфин синтезирован из красного фосфора и стирола по методу [19], дифенилфосфин коммерчески доступен). Все эксперименты проводились в инертной атмосфере (аргон). Контроль за ходом реакции осуществляли методом  $^{31}\text{P}$  ЯМР.

**Синтез соединений 3a и 4a.** Смесь 0.137 г (0.5 ммоль) дифенэтилфосфинсульфида **1a** и

0.225 г (1.5 ммоль) аллилфенилсульфида **2a** перемешивали при 80°C в течение 20 ч в атмосфере аргона. Полученную реакционную смесь растворяли в 3 мл петролейного эфира, выпавший маслообразный осадок промывали диэтиловым эфиром, сушили в вакууме и получили 0.011 г (выход 7%) продукта **4a**. Петролейный эфир и избыток аллилфенилсульфида удаляли при пониженном давлении, получили 0.124 г (выход 79%) продукта **3a**. Соединения **3b** и **4b** получены в аналогичных условиях.

**Аллилдифенэтилфосфинсульфид (3a).** Прозрачное бесцветное масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.92–2.05 м (4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.59 д.д (2H,  $\text{PCH}_2\text{CH}=\text{}$ ,  $^2J_{\text{PH}}$  15.1,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц), 2.73–2.92 м (4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 5.04 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_{\text{транс}}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  17.1,  $^2J_{\text{HH}}$  1.2,  $^4J_{\text{PH}}$  5.1 Гц), 5.13 д.д.д (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_{\text{цис}}$ ,  $^3J_{\text{цис}}$  10.3,  $^2J_{\text{HH}}$  1.2,  $^4J_{\text{PH}}$  4.2 Гц), 5.67 д.д.д (1H,  $\text{CH}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{транс}}$  17.1,  $^3J_{\text{цис}}$  10.3,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8,  $^3J_{\text{PH}}$  5.2 Гц), 7.05–7.08 м (4H,  $\text{H}_o$ , Ph), 7.09–7.11 м (2H,  $\text{H}_n$ , Ph), 7.14–7.18 м (4H,  $\text{H}_m$ , Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 28.9 д ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  2.3 Гц), 32.5 д ( $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  48.9 Гц), 38.5 д ( $\text{PCH}_2\text{CH}=\text{}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  47.8 Гц), 121.4 д ( $=\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  12.3 Гц), 127.1 ( $\text{C}_n$ , Ph), 128.6 д ( $=\text{CH}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  9.2 Гц), 128.9 ( $\text{C}_o$ , Ph), 129.3 ( $\text{C}_m$ , Ph), 141.2 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , Ph,  $^3J_{\text{PC}}$  13.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 46.96. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 314 (100)  $[\text{M}]^+$ . Найдено, %: C 72.77; H 7.21; P 9.49; S 10.51.  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{PS}$ . Вычислено, %: C 72.58; H 7.37; P 9.85; S 10.20.

**Пропан-1,3-диилбис(дифенэтилфосфинсульфид) (4a).** Белый порошок, т.пл. 131–132°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.68–1.71 м (4H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 1.75–1.77 м (2H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 1.94–2.01 м (8H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.76–2.83 м (8H,  $\text{PhCH}_2$ ), 7.05–7.08 м (12H,  $\text{H}_o$ ,  $\text{H}_n$ , Ph), 7.11–7.16 м (8H,  $\text{H}_m$ , Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 16.9 ( $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 29.1 ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 32.3 д.д ( $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  41.2,  $^3J_{\text{PC}}$  13.4 Гц), 33.5 д ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  48.4 Гц), 127.2 ( $\text{C}_n$ , Ph), 128.9 ( $\text{C}_o$ , Ph), 129.3 ( $\text{C}_m$ , Ph), 140.96 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , Ph,  $^3J_{\text{PC}}$  14.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 48.2. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 588 (100)  $[\text{M}]^+$ . Найдено, %: C 71.36; H 6.98; P 10.34; S 11.12.  $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 71.30; H 7.19; P 10.52; S 10.89.

**Аллилдифенилфосфинсульфид (3b).** Выход 53%, белый порошок, т.пл. 48–49°C (49–50°C

[17]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.18 д.д (2H,  $\text{PCH}_2\text{CH}=\text{}$ ,  $^2J_{\text{PH}}$  14.3,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2 Гц), 4.90–5.01 м (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_{\text{транс}}$ ), 4.98–5.07 м (1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_{\text{цис}}$ ), 5.65–5.78 м (1H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 7.29–7.31 м (4H,  $\text{H}_m$ , Ph), 7.32–7.34 м (2H,  $\text{H}_n$ , Ph), 7.66–7.71 м (4H,  $\text{H}_o$ , Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 39.7 д ( $\text{PCH}_2\text{CH}=\text{}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  54.3 Гц), 121.8 д ( $=\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  13.1 Гц), 127.9 д ( $=\text{CH}$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  8.4 Гц), 129.2 д ( $\text{C}_m$ , Ph,  $^3J_{\text{PC}}$  12.1 Гц), 131.9 д ( $\text{C}_o$ , Ph,  $^2J_{\text{PC}}$  10.0 Гц), 132.1 д ( $\text{C}_n$ , Ph,  $^4J_{\text{PC}}$  3.0 Гц), 132.9 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , Ph,  $^1J_{\text{PC}}$  80.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 41.31. Найдено, %: С 69.79; Н 6.02; Р 12.15; S 12.03.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{PS}$ . Вычислено, %: С 69.75; Н 5.85; Р 11.99; S 12.41.

Спектральные и физико-химические характеристики **3b** идентичны описанным в литературе [16–18].

**Пропан-1,3-диилбис(дифенилфосфинсульфид) (4b)**. Выход 31%, белый порошок, т.пл. 145–146°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.90–1.94 м (2H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.48–2.56 м (4H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 7.26–7.30 м (8H,  $\text{H}_m$ , Ph), 7.29–7.32 м (4H,  $\text{H}_n$ , Ph), 7.61–7.67 м (8H,  $\text{H}_o$ , Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 16.9 ( $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 33.1 д.д ( $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  56.2,  $^3J_{\text{PC}}$  12.0 Гц), 129.2 ( $\text{C}_m$ , Ph), 131.6 ( $\text{C}_o$ , Ph), 132.1 ( $\text{C}_n$ , Ph), 133.1 д ( $\text{C}_{\text{unco}}$ , Ph,  $^1J_{\text{PC}}$  79.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 42.73. Найдено, %: С 68.19; Н 5.68; Р 13.34; S 12.80.  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 68.05; Н 5.50; Р 13.00; S 13.45.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано, что аллилсульфиды могут выступать как мягкие аллилирующие реагенты по отношению к вторичным фосфинсульфидам. Реакция легко реализуется в некаталитических условиях, без растворителя и позволяет получать аллилдидиорганилфосфинсульфиды с хорошим выходом. Выделены с умеренными препаративными выходами пропан-1,3-диилбис(диорганилфосфинсульфиды), образующиеся в ходе реакции аллилсульфидов и вторичных фосфинсульфидов. Синтезированные аллилфосфинсульфиды и дифосфиндисульфиды могут найти применение в гидроталлургических процессах в качестве экстрагентов тяжелых металлов и комплексообразователей, а также как строительные блоки в органическом синтезе.

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 59 № 3 2023

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания № 121021000199-6 и при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP08856550).

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чернышева Наталия Алексеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5328-9459>

Верхотурова Светлана Ильясовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0297-1981>

Налибаева Арайлым Муратовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3976-5134>

Бишимбаева Гаухар Козыкеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8243-1124>

Арбузова Светлана Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3514-7307>

Зинченко Сергей Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6428-2137>

Трофимов Борис Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0430-3215>

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leca D., Fensterbank L., Lacôte E., Malacria M. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 858–865. doi 10.1039/b500511f
2. Ananikov V.P., Khemchyan L.L., Beletskaya I.P. *Synlett.* **2009**, 2375–2381. doi 10.1055/s-0029-1217739
3. Malysheva S.F., Gusarova N.K., Artem'ev A.V., Belogorlova N.A., Albanov A.I., Borodina T.N., Smirnov V.I., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2516–2521. doi 10.1002/ejoc.201301786
4. Moglie Y., González-Soria M.J., Martín-García I., Radivoy G., Alonso F. *Green Chem.* **2016**, *18*, 4896–4907. doi 10.1039/C6GC00903D
5. Gusarova N.K., Chernysheva N.A., Trofimov B.A. *Synthesis.* **2017**, *49*, 4783–4807. doi 10.1055/s-0036-1588542



6. Nájera C., Beletskaya I.P., Yus M. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 4515–4618. doi 10.1039/C8CS00872H
7. Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. *Усп. хим.* **2020**, *89*, 225–249. [Gusarova N.K., Trofimov B.A. *Russ. Chem. Rev.* **2020**, *89*, 225–249.] doi 10.1070/RCR4903
8. Tran D.Ph., Sato Y., Yamamoto Y., Kawaguchi Sh., Kodama Sh., Nomoto A., Ogawa A. *Res. Chem. Intermed.* **2021**, *47*, 3067–3078. doi 10.1007/s11164-021-04433-7
9. Nouri A., Zahedi E., Ehsani M., Nouri A., Balali E. *J. Sulf. Chem.* **2018**, *39*, 350–366. doi 10.1080/17415993.2018.1428746
10. Osakada K., Matsumoto K., Yamamoto T., Yamamoto A. *Organometallics.* **1985**, *4*, 857–862. doi 10.1021/om00124a010
11. Меньшиков В.И., Воронова И.Ю., Пройдакова О.А., Малышева С.Ф., Иванова Н.И., Белогорлова Н.А., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. *ЖПХ.* **2009**, *82*, 189–195. [Men'shikov V.I., Voronova I.Y., Proidakova O.A., Malysheva S.F., Ivanova N.I., Belogorlova N.A., Gusarova N.K., Trofimov B.A. *Russ. J. Appl. Chem.* **2009**, *82*, 183–189.] doi 10.1134/S1070427209020025
12. Bessen N.P., Jackson J.A., Jensen M.P., Shafer J.C. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *421*, Article 213446. doi 10.1016/j.ccr.2020.213446
13. Subasi E., Senturk O.S., Ugur F.Z. *Naturforsch.* **2004**, *59b*, 836–838.
14. *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*. Eds. P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen. Chichester: John Wiley & Sons. **2012**.
15. Goda K., Hanafusa F., Inamoto N. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1978**, *51*, 818–820. doi 10.1246/bcsj.51.818
16. Дроздова Я.А., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. *Изв. АН. Сер. Хим.* **1993**, *42*, 1441–1443. [Drozdova Ya.A., Burilov A.R., Pudovik M.A. *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1993**, *42*, 1377–1379.] doi 10.1007/BF00699935
17. Kosolapoff G.M., Maier L. *Organic Phosphorus Compounds*. N.Y.–London–Sydney–Toronto: Wiley-Intersci. **1972**, *4*, 40.
18. Postle S.R. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1977**, *3*, 269–275. doi 10.1080/03086647708079933
19. Trofimov B.A., Brandsma L., Arbuzova S.N., Malysheva S.F., Gusarova N.K. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7647–7650. doi 10.1016/S0040-4039(00)78365-1

## Unexpectedly Easy Non-Catalytic Transfer of Allyl Group from Allyl Sulfides to Secondary Phosphine Sulfides

N. A. Chernysheva<sup>a</sup>, S. I. Verkhoturova<sup>a</sup>, A. M. Nalibayeva<sup>b</sup>, G. K. Bishimbayeva<sup>b</sup>,  
S. N. Arbuzova<sup>a</sup>, S. V. Zinchenko<sup>a</sup>, B. A. Trofimov<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 Russia

<sup>b</sup> D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry,  
ul. Kunaeva, 142, Almaty, 050010 Republic of Kazakhstan

\*e-mail: boris\_trofimov@irioc.irk.ru

Received December 20, 2022; revised December 27, 2022; accepted December 29, 2022

The unexpected allylation of secondary phosphine sulfides with allyl sulfides has been found. The reaction proceeds under mild conditions (no catalyst and solvent, 80°C) to give allyldiorganylphosphine sulfides (yield up to 79%). The latter, under the reaction conditions, are able to add the initial secondary phosphine sulfides across the allyl group in the anti-Markovnikov mode to deliver propane-1,3-diylbis(diorganylphosphine sulfides), promising extractants of heavy metals and ligands for the synthesis of metal complex catalysts.

**Keywords:** allyl sulfides, secondary phosphine sulfides, allylation, allyldiorganylphosphine sulfides