

На правах рукописи

НИЗАМОВ Ильнар Дамирович

КРЕМНИЙ, ОЛОВО-, ФОСФОР- И МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИЕ  
ПРОИЗВОДНЫЕ ТИОКИСЛОТ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА.  
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань - 2000

Работа выполнена в лаборатории фосфорсераорганических соединений Ордена Трудового Красного Знамени института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Научные руководители:

член-корреспондент  
АН Татарстана, доктор  
химических наук,  
профессор Батыева Э. С.,  
кандидат химических наук  
Низамов И. С.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор Газизов М. Б.,  
доктор химических наук,  
профессор Бузыкин Б.И.

Ведущая организация:

Казанский государственный  
университет

Защита состоится “28” декабря 2000 г. в 10<sup>00</sup> час. на заседании диссертационного совета К 063.37.06 в Казанском государственном технологическом университете (420015, Казань, ул. К. Маркса, 68. Зал заседаний ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан “25” ноября 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Захаров В. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Среди фосфорорганических соединений важное место занимают их элементсодержащие производные со структурным фрагментом P(S)SE (E = Si, Sn, P, As). Эти вещества оказались полезными в решении ряда фундаментальных проблем химии элементоорганических соединений (вопросы взаимного влияния гетероатомов в системе P(S)SE, электронного и пространственного строения, таутомерии, комплексообразования, стереохимии, конформационного анализа). Они содержат реакционноспособные связи S-E и могут служить в качестве полупродуктов в синтезе новых фосфорсераорганических соединений (ФСОС). Возрастает также интерес к их практически полезным свойствам (пестицидная и противоопухолевая активность, аналитические реагенты, присадки к смазочным маслам). Однако, традиционные методы их получения на основе тиокислот пятивалентного фосфора являются неудобными и многостадийными. Методы их синтеза на основе сульфидов фосфора изучены недостаточно. В связи с этим, исследование реакций сульфидов фосфора и их органических производных дитиадифосфетандисульфидного строения с кремний-, олово-, фосфор- и мышьяксодержащими соединениями и разработка на этой основе новых методов синтеза элементсодержащих соединений со структурным фрагментом P(S)SE (E = Si, Sn, P, As) являются актуальными в теоретическом и практическом аспектах.

Целью работы является исследование реакций P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с алкокси-, диалкокси-, алкилтио-, диалкилдитио-, диалкиламино- и диаминосиланами и -станнанами, эфирами и амидами кислот и тиокислот трехвалентного фосфора и диарсинсульфидами, содержащими реакционноспособные связи E-X (E = Si, Sn, P, As; X = O, S, N), выяснение основных закономерностей этих превращений, использование полученных соединений в качестве полупродуктов в синтезе новых ФСОС.

Научная новизна и практическая значимость. Впервые проведено систематическое исследование реакций P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с моно- и диалкоксидными, тио-, дитио-, амино- и диаминопроизводными кремния и олова, эфирами и амидами кислот и тиокислот трехвалентного фосфора. Найдены новые пути тиофосфорилирования соединений кремния, олова и фосфора, содержащих реакционноспособные связи O-Si, O-Sn, S-Si, S-Sn, N-Si, O-P, S-P и N-P. Разработана стратегия раскрытия связей S-P клеточных молекул P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> и P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> и циклических молекул 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов производными кремния, олова и фосфора, имеющими фрагменты O-Alk, S-Alk и R<sub>2</sub>N. Установлено, что эти новые реакции протекают с внедрением структурного фрагмента P(S)S сульфидов фосфора и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов в связи O-Si, O-Sn, S-Si, S-Sn, N-Si, O-P, S-P и N-P производных p-элементов IV и V групп.

Впервые найдено, что  $P_4S_7$  реагирует с алкоксисиланами, алкокси-станнанами и алкилтиосиланами с образованием S-силиловых и S-станниловых производных дитиофосфорных и тетратиофосфорных кислот. Установлено что, реакции  $P_4S_{10}$  и 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с диаминосиланами, диалкоксистаннанами и дитио-станнанами протекают с расщеплением одной из двух связей N-Si, O-Sn и S-Sn и образованием S-(аминосилил)диамидодитиофосфатов, S-(амино)силил(арил)амидодитиофосфонатов, O-алкилстаннил(арил)дитиофосфонатов и S-алкилстаннил(арил)тритиофосфонатов.

Разработаны препаративные методы синтеза триалкилтионфосфатов, амидотионфосфатов и дитиофосфинатов на основе реакций тионирования фосфитов, аминифосфинов и тиофосфинитов под действием  $P_4S_{10}$ . Впервые показано, что реакции тионирования фосфинитов и эфиров тиокислот трехвалентного фосфора под действием 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов протекают с образованием первичных продуктов внедрения мономерных фрагментов  $ArPS_2$  в связь O-P или S-P, содержащих структурный фрагмент  $RX-P(S)SP$  ( $X = O, S$ ).

Впервые показано, что полученный в реакции 2,4-бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфида с N,N-диэтиламинодиэтиларсином первичный продукт – S-(N,N-диэтиламино-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато)диэтиларсин – распадается при термоллизе с разрывом связей P-S и P-N с образованием S,S'-бис(диэтиларсин)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилтритиофосфоната, строение которого подтверждено методом РСА и встречным синтезом.

Разработаны препаративные методы синтеза S-(арилтритиофосфонато)боратов, трифенил- и триметилгермил- и станнилдиамидодитиофосфатов и -амидотритиофосфатов, а также способы получения S-(1-алкокси)алкильных и S-(1-диалкиламино)алкильных производных дитиофосфорных, диамидодитиофосфорных, арилдитиофосфоновых, арилтритиофосфоновых и ариламиододитиофосфорных кислот на основе реакций S-силиловых эфиров тиокислот пятивалентного фосфора с триалкилборатами, трифенил- и триалкилхлор- и бромгерманами и – станнанами, ацеталями, ортоэфирами и аминалями.

Апробация работы: Результаты работы докладывались и обсуждались на итоговых научных конференциях КНЦ РАН (г. Казань, 1996-1999 г.г.), на XIV-ой Международной конференции по химии фосфора (г. Цинциннати, США, 1998 г.), симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений “Петербургские встречи-98” (г. С.-Петербург, 1998 г.) и на 19-том международном симпозиуме по органической химии серы (г. Шеффилд, Великобритания, 2000 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 работ, в том числе тезисы трех докладов, доложенных на конференциях.

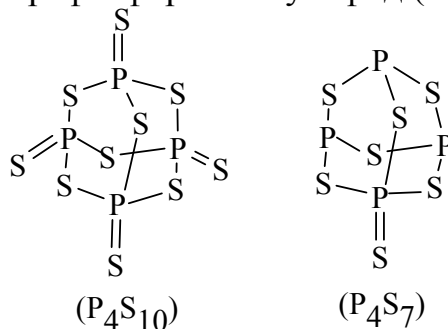
Объем работы. Диссертация изложена на 201 странице машинописного текста, включая 3 таблицы, 1 рисунок и библиографию из 217 литературных ссылок. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения. В первой главе, представляющей собой литературный обзор, обобщен и систематизирован материал по методам синтеза, строению и свойствам кремний-, олово-, фосфор- и мышьяксодержащим производным тиокислот пятивалентного фосфора. Во второй главе обсуждены результаты собственных исследований. Экспериментальная часть представлена в третьей главе. В приложение вынесены таблицы с данными РСА.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

#### 1. Реакции сульфидов фосфора и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с алкокси-, диалкокси-, алкилтио-, диалкилдитио- и диаминосиланами и –станнанами

Среди силилированных и станнированных протонодонорных органических соединений в реакции с  $P_4S_{10}$  и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами до начала работ в нашей лаборатории в этой области были вовлечены бис(триметилсилил- и станнил)сульфиды и триметил-(N,N-диалкиламино)силаны (Г. Роески и Г. Реммерс, 1977 г., Й. Хан и Т. Натаниэль, 1986 г.).

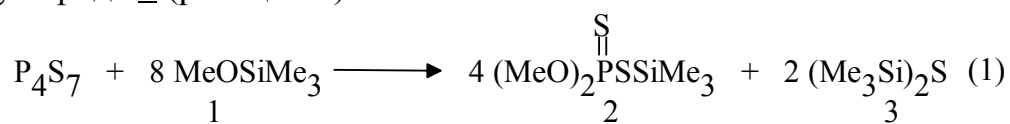
Недавно в нашей лаборатории был предложен новый подход к синтезу силиловых и станниловых производных тиокислот пятивалентного фосфора на основе тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов. В реакции с этими тиофосфорилирующими агентами были введены моноалкоксиды и моноалкилмеркаптиды кремния и олова. В этих реакциях в качестве базового исходного сульфида фосфора использован только тетрафосфордекасульфид. Оставались неизвестными границы применимости этих реакций в ряду других сульфидов фосфора. Среди низших сульфидов фосфора наиболее удобным и доступным является тетрафосфоргептасульфид ( $P_4S_7$ ).



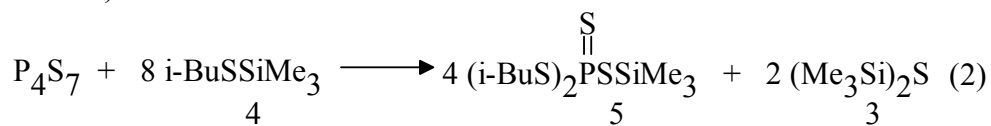
Структура молекулы  $P_4S_7$  ближе к  $P_4S_{10}$ , чем к низшим сульфидам фосфора ( $P_4S_5$  и  $P_4S_3$ ). Поэтому можно было ожидать, что реакции  $P_4S_7$  с

производными кремния и олова будут протекать в относительно мягких условиях также, как и в случае реакций с  $P_4S_{10}$ . В связи с этим, мы поставили задачу экспериментально определить границы применимости реакций тиофосфорилирования производных кремния и олова на основе  $P_4S_7$  и по какому типу протекают эти реакции.

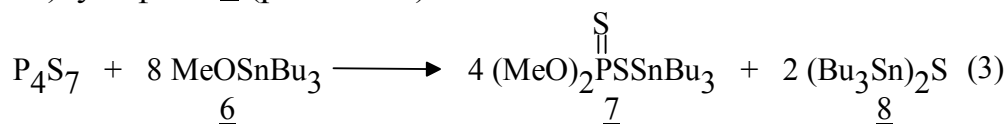
Нами найдено, что  $P_4S_7$  реагирует с триметил(метокси)силаном 1 в молярном соотношении 1:8 при  $20^\circ C$  при продолжительном перемешивании (16 ч) в отсутствие растворителя с образованием О,О-диметил-S-триметилсилилдитиофосфата 2 (с выходом 64%) и бис(триметилсилил)сульфида 3 (реакция 1).



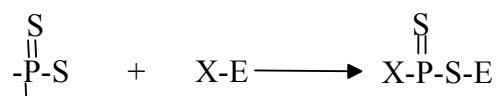
Установлено, что реакция  $P_4S_7$  с триметил(изобутилтио)силаном 4 протекает при комнатной температуре и после перемешивания реакционной смеси в течение 16 ч завершается образованием диизобутил(триметилсилил)тетратиофосфата 5 (с выходом 83%) и дисиллсульфида 3 (реакция 2).



Можно было ожидать, что эти же закономерности могут быть найдены и в реакциях  $P_4S_7$  с соединениями олова. Нами показано, что  $P_4S_7$  реагирует с трибутил(метокси)станнаном 6 с образованием О,О-диметил-S-трибутилстаннилдитиофосфата 7 и бис(трибутилстаннил)сульфида 8 (реакция 3).

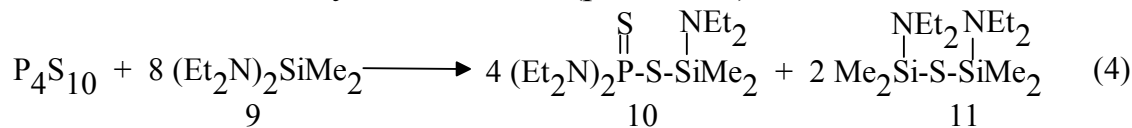


Реакция с метоксистаннаном 6 сопровождается сильным экзотермическим эффектом. Как видно, нами обнаружено повышение реакционной способности алкоксипроизводных р-элементов при переходе сверху вниз по IV группе по отношению к  $P_4S_7$ . Таким образом, с соответствием с поставленными задачами, нами установлено, что реакции алкокси- и алкилтиосиланов и -станнанов с  $P_4S_7$  протекают с полной деструкцией его клеточной молекулы и приводят к образованию силл- и станнилдитио- и тетратиофосфатов. Реакции 1-3 можно формально представить в качестве реакций внедрения структурного фрагмента P(S)S сульфида фосфора ( $P_4S_7$ ) в связь X-E исходных силанов или станнанов (X = O, S; E = Si, Sn).



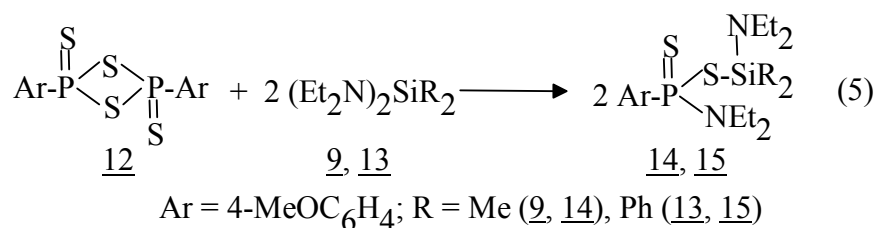
При использовании производных кремния и олова, содержащих несколько реакционноспособных связей O-Si, S-Si, O-Sn или S-Sn, а также N-Si в реакциях с сульфидами фосфора, можно было ожидать более глубокого протекания превращений с разрывом несколько связей X-E и образования ди- и трифосфорилированных производных кремния и олова. При этом, варьируя условия проведения реакций и заместители у атомов р-элемента E и у гетероатома X, можно остановить эти превращения на стадии образования первичных продуктов с участием только одной из нескольких связей X-E или получить смесь первичных и вторичных продуктов. В связи с этим, для удобства выделения, очистки и идентификации продуктов весьма важно подобрать температурный режим этих превращений. Однако, оказалось, что реакции P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> с производных кремния с несколькими связями O-Si, S-Si и N-Si приводят к трудноразделимым смесям продуктов тиофосфорилирования.

В отличие от этого, кипячение суспензии P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> с бис(диметиламино)диметилсиланом 9 в хлористом метиле в течение 2 ч позволяет синтезировать S-(N,N-диэтиламино)диметилсилил-N',N',N'',N''-бис(диэтилдиамидо)дитиофосфат 10 (с выходом 40%), образованного с участием лишь одной из двух связей N-Si (реакция 4).

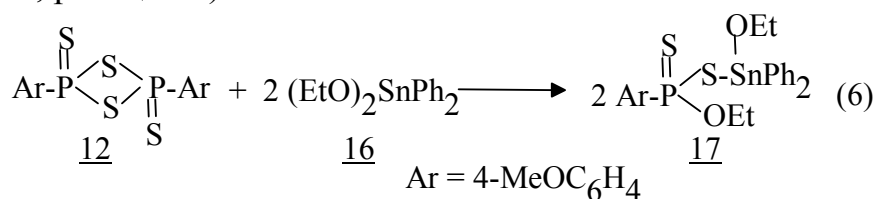


В использованных условиях дальнейшему протеканию реакции 4, по-видимому, препятствуют стерические факторы, связанные с замещением второй амино-группы у четырехкоординированного атома кремния в соединении 10.

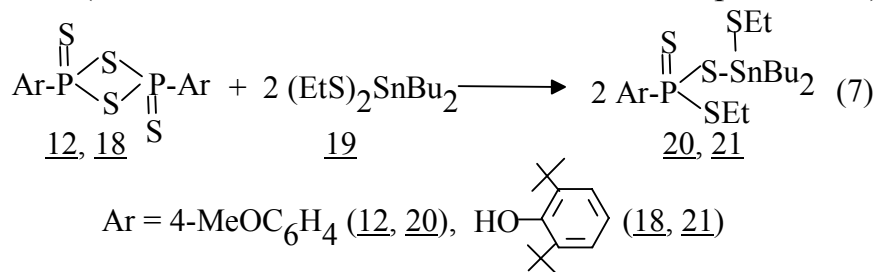
Можно было ожидать, что такого же типа превращения могут в определенных условиях реализоваться и в реакциях с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами. В связи с этими данными, следовало подобрать более мягкие условия реакций диаминосиланов с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами для того, чтобы выделить в чистом виде первичные продукты, образованные при разрыве лишь одной связи N-Si. С целью проверки этого предположения мы провели взаимодействие реагента Лоуссона 12 с бис(диэтиламино)диметилсиланом 9 при комнатной температуре в среде хлористого метилена и аналогичную реакцию с бис(диэтиламино)дифенилсиланом 13 в отсутствие растворителя также при 20 °C (реакция 5).



Реакция 5 гладко приводит к образованию S-(N,N-диэтиламино)-диметил- или дифенилсилил-N,N-диэтиламино-4-метоксифенилдитиофосфонатов 14 и 15 (с выходами 49 и 72%). Аналогично, взаимодействие реагента Лоуссона 12 с бис(диэтокси)дифенилстаннаном 16 протекает в среде бензола при большом разбавлении при 20°C с образованием S-(О-этилдифенилстаннил)-О-этил-4-метоксифенилдитиофосфоната 17 (с выходом 90%, реакция 6).



Реакции 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 12 и 18 с бис(этилтио)дибутилстаннаном 19 протекают легко при 10°C с образованием S-(S'-этилтиодибутилстаннил)-S-этил(арил)тритиофосфонатов 20 и 21 (с выходами 83 и 78%, соответственно, реакция 7).



Таким образом, по типу реакций внедрения фрагмента PS<sub>2</sub> в одну из двух связей N-Si протекают также реакции P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> с диаминосиланами как и реакции 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с диалкокси-, дитио- и диаминосиланами и -станнанами посредством формального внедрения структурного фрагмента ArPS<sub>2</sub> в одну из двух связей O-Sn, S-Sn и N-Si.

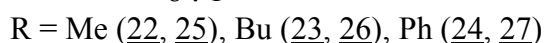
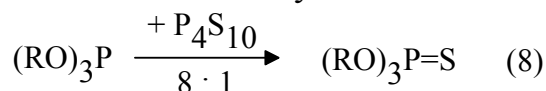
## II. 2. Реакции сульфидов фосфора и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с фосфорорганическими соединениями, содержащими связи O-P, S-P и N-P

Среди производных р-элементов V группы химическое поведение соединений трехвалентного фосфора, содержащих реакционноспособные связи O-P, в реакциях с P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами изучено недостаточно (Э. Е. Нифантьев с сотрудниками, 1975

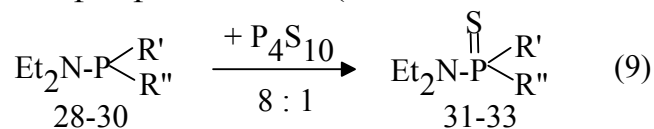


г., Р. А. Черкасов, Н. Г. Забиров с сотрудниками, 1986 г.). Эти реакции приводили, в основном, к получению сульфидов исходных соединений трехвалентного фосфора. На наш взгляд реакции  $P_4S_{10}$  и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с соединениями фосфора со связями Р-О протекают через промежуточное образование чрезвычайно термически нестабильных соединений со структурными фрагментами  $(CO)_2P(S)SP(OC)_2$  или  $ArP(S)(OC)SP(OC)_2$  аналогично реакциям 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с аминфосфинами (К. Димерт, В. Кюхен, 1990 г.). Поэтому охарактеризовать эти первичные продукты спектральными методами, выделить и очистить их представлялось весьма сложной экспериментальной задачей даже при синтезе их мягких условиях. В связи с этим, свои усилия мы сосредоточили в основном на синтетическом аспекте реакций  $P_4S_{10}$  и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с производными кислот Р(III) со связями О-Р, N-Р и S-Р с целью установления границ применимости этих реакций, синтетического потенциала этого подхода и оптимизации условий синтеза ФСОС со связями Р=S.

Нами показано, что реакция  $P_4S_{10}$  с триметилфосфитом 22 протекает при 5°C в суспензии бензола, с трибутилфосфитом 23 при 20°C, тогда как для завершения реакции с трифенилфосфитом 24 потребовалось кипячение в среде бензола в течение 4 ч (реакция 8). При этом мы использовали молярное соотношение  $P_4S_{10}$ : фосфит 1:8. Выходы триалкилтионфосфатов 25-27 достигают 69-80%, поэтому реакция 8 может служить препаративным методом их получения.

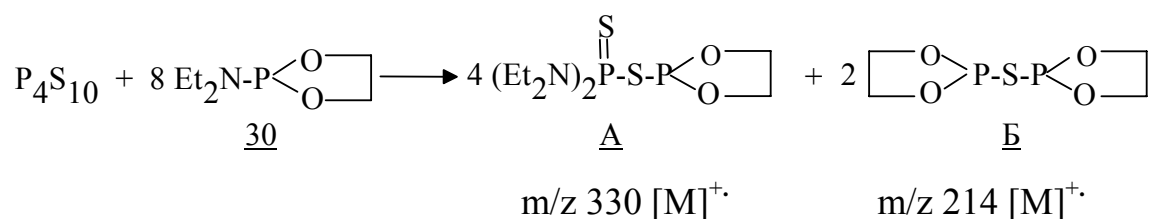


В реакциях  $P_4S_{10}$  с трис(диэтиламино)фосфином 28, метил-N,N,N'',N''-тетраэтилдиамидофосфонитом 29 и 2-N,N-диэтиламино-1,3,2-диоксафосфофаном 30 в молярном соотношении 1:8 при 20°C мы получили сульфиды аминфосфинов 31-33 (с выходами 79-99%) (реакция 9).

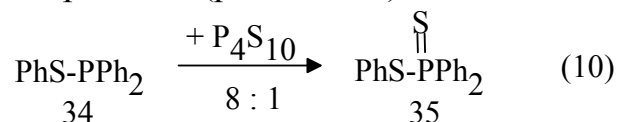


$R' = Et_2N, R'' = Et_2N$  (28, 31);  $R' = Me, R'' = Et_2N$  (29, 32);  $R'-R'' = OCH_2CH_2O$  (30, 33)

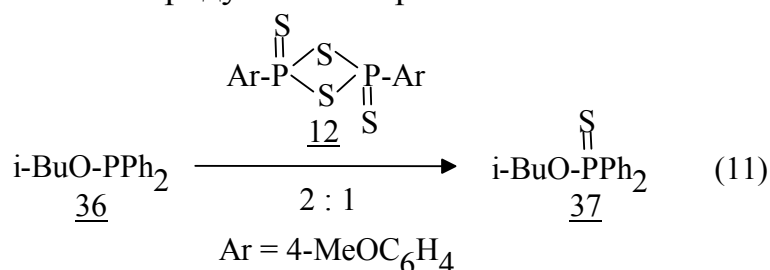
Масс-спектр электронного удара реакционной смеси  $P_4S_{10}$  с аминфосфофаном 30 показал наряду с пиком  $m/z$  196  $[M + H]^+$  конечного продукта тионирования 33 также массовые пики  $m/z$  330 (2%) и  $m/z$  214 (3%). Расчет молекулярных масс показал, что последние пики соответствуют первичным продуктам А и Б.



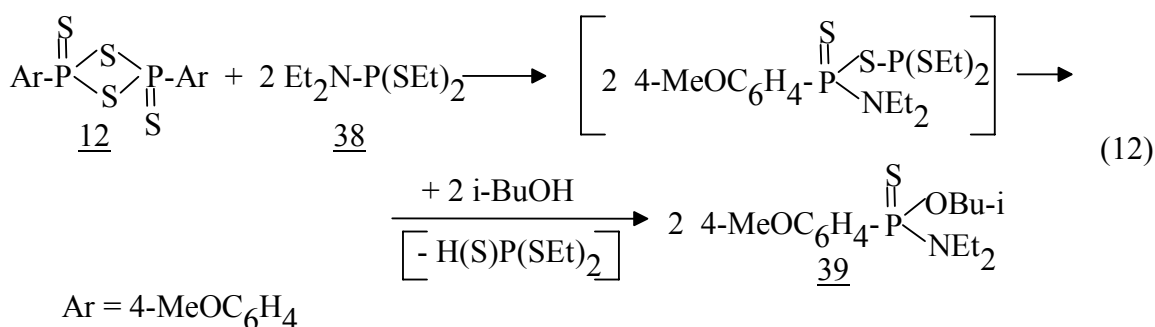
Нами установлено,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  реагирует с S-фенилдифенилтиофосфинитом 34 при комнатной температуре в суспензии бензола с образованием S-фенилдифенилдитиофосфината 35 (с выходом 67%) в качестве конечного продукта тионирования (реакция 10).



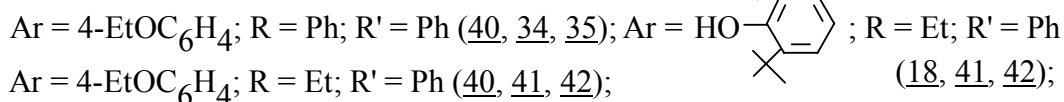
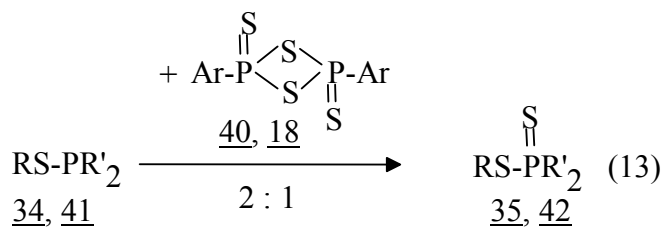
Мы исследовали реакции 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с эфирами кислот и тиокислот трехвалентного фосфора. Мы поставили задачу разработать удобные методы получения конечных продуктов тионирования сульфидов исходных соединений трехвалентного фосфора, с одной стороны, а с другой - попытаться зафиксировать первичные продукты спектральными методами. Так, установлено, что O-изобутилдифенилфосфинит 36 вступает во взаимодействие с реагентом Лоуссона 12 в молярном соотношении 2:1 в среде бензола уже при  $20^\circ\text{C}$  с образованием O-изобутилдифенилтиофосфината 37 (с выходом 98%) в качестве конечного продукта тионирования.



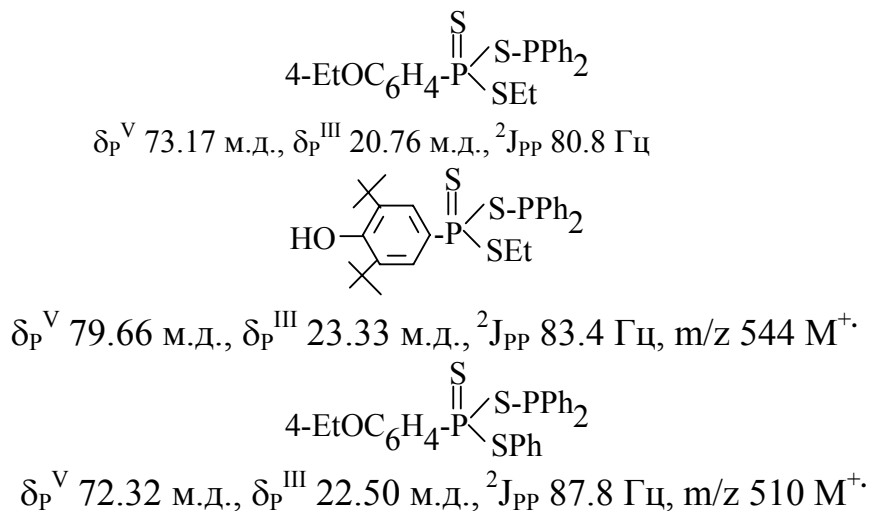
Взаимодействие реагента Лоуссона 12 с S,S'-диэтил-N,N-диэтил-амидодитиофосфитом 38 протекает в среде бензола при  $20^\circ\text{C}$  (реакция 12). После перемешивания смеси реагента Лоуссона 12 и амидодитиофосфита 38 в течение 2 ч в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  высокого разрешения (в бензоле) присутствовали основные сигналы при  $\delta_{\text{P}}$  119.41 м.д. (исходный амидодитиофосфит 38) и два дублетных сигнала при  $\delta_{\text{P}}$  79.44 м.д. и 118.90 м.д. ( $^2J_{\text{PP}}$  67.6 Гц), отнесенные к пяти- и трехвалентным атомам фосфора первичного продукта внедрения. Мы обработали полученную реакционную смесь изобутиловым спиртом при  $20^\circ\text{C}$ . Перегонкой выделили O-изобутил-N,N-диэтиламино-4-метоксифенилтиофосфонат 39. Таким образом, взаимодействие смешанного амидодитиофосфита 38 с реагентом Лоуссона 12 в мягких условиях протекает с преимущественным внедрением структурного фрагмента 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PS<sub>2</sub> в связь N-P.



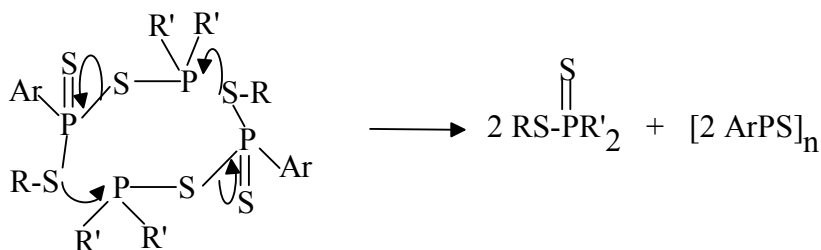
Нами впервые исследованы реакции 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с эфирами тиофосфинистых, дитиофосфонистых и тритиофосфористых кислот. Установлено, что тионирование S-этилдифенилтиофосфинита 41 и S-фенилдифенилтиофосфинита 34 под действием 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 40 и 18 в соотношении 2:1 протекает в среде бензола при нагревании до 50-70°C с образованием S-этил- или S-фенилдифенилдитиофосфинатов 35 и 42 (с выходами 59-77%) в качестве конечных продуктов тионирования (реакция 13).



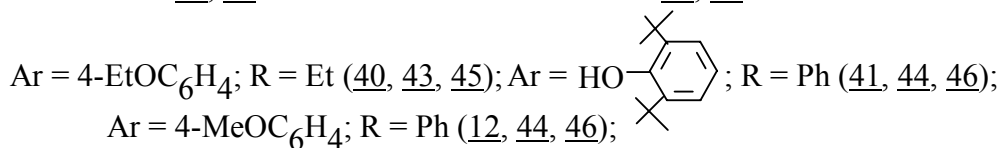
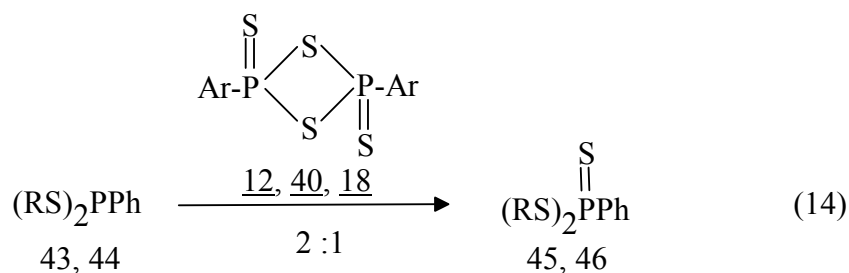
Методами спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P высокого разрешения и масс-спектрометрии удалось подтвердить первоначальное образование продуктов внедрения структурных фрагментов ArPS<sub>2</sub> исходных 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 40 и 18 в связь S-P тиофосфинитов 34 и 41.



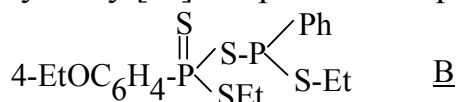
Таким образом, эти продукты внедрения находятся на реакционных путях образования конечных продуктов тионирования 35 и 42. Можно предположить, что процесс распада первоначально образующихся термически нестабильных S-(тритиофосфонато)тиофосфинитов включает межмолекулярное взаимодействие с образованием 8-членного переходного состояния, которое далее приводит к дитиофосфинатам 35 и 42 и продуктам десульфирования исходных 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов.



Установлено, что в реакциях 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 12, 40 и 18 с S,S'-диэтил(фенил)дитиофосфонитом 43 и S,S'-дифенил(фенил)дитиофосфонитом 44 образуется S,S'-диэтил(фенил)тритиофосфонат 45 при нагревании при 50-60°C в течение 1 ч, а для получения S,S'-дифенил(фенил)тритиофосфоната 46 потребовалось кипячение суспензии в бензоле в течение 3 ч (с выходами 50-66%, реакция 14).

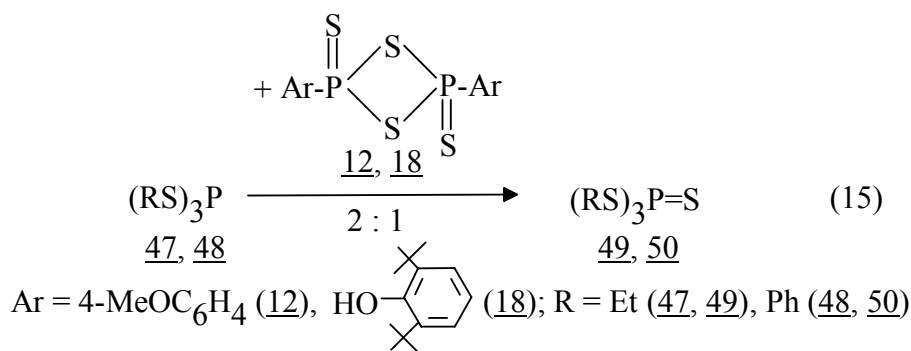


В масс-спектре электронного удара реакционной смеси 4-этоксифенильного гомолога реагента Лоуссона 40 с S,S'-диэтил(фенил)дитиофосфонитом 43 вместе с массовым пиком конечного продукта тионирования 45 ( $m/z$  263 [M]<sup>+</sup>) содержался массовый пик  $m/z$  446, соответствующий молекулярному иону [M]<sup>+</sup> первичного продукта B.



Нами установлено, что реакция 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 12 и 18 с триэтилтритиофосфитом 47 протекает в суспензии бензола при 40°C в течение 1 ч. В то же время, трифенилтритиофосфит 48 реагирует только при кипячении в суспензии в бензоле в

течение 3 ч (реакция 15). Тетратиофосфаты 49 и 50 были получены с выходами 39-50%.



Как видно, реакции 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с эфирами тиокислот трехвалентного фосфора протекают только при нагревании (40-80°C). Выходы конечных продуктов тионирования соединений трехвалентного фосфора зависят от окружения атома P(III) (от характера и числа заместителей S-Alk или S-Ph).

Таким образом, реакции сульфидов фосфора (P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>) и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с производными p-элементов IV и V групп, содержащих реакционноспособные связи X-E (X = O, S, N; E = Si, Sn, P), привели к образованию ФСОС со структурными фрагментами P(S)SE (E = Si, Sn, P), которые обладают различной термической стабильностью. Было важно выяснить свойства этих соединений, а также ряда производных других p-элементов, содержащих структурный фрагмент P(S)SE (E = B, As), в плане их вторичных превращений и возможности их использования в качестве полупродуктов в синтезе новых ФСОС.

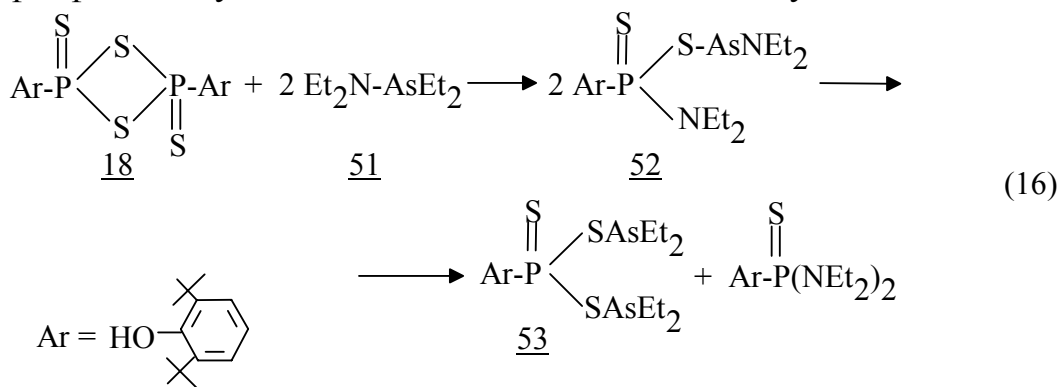
### II. 3. Свойства соединений со связями P(S)SE (E = B, Si, Sn, As)

Для построения более общей картины свойств соединений со связями P(S)SE мы решили рассмотреть не только ФСОС, полученные в вышеприведенных реакциях такие, как S-силиловые и S-станниловые производные тиокислот пятивалентного фосфора, но и производные других p-элементов главных подгрупп, используя для этого синтетический потенциал химии сульфидов фосфора и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов в реакциях с производными p-элементов, нарабатанный в последнее время в нашей лаборатории.

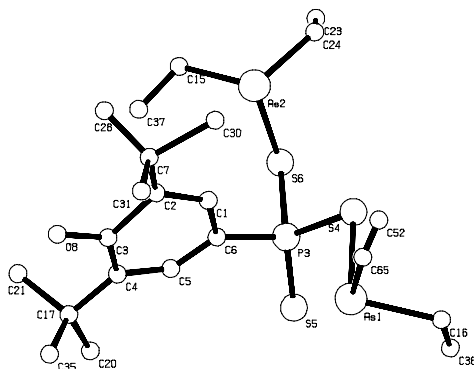
#### II. 3. 1. О стабильности соединений со связями P(S)SAs

Недавно в нашей лаборатории, было установлено, что аминокислоты реагируют с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами с экзотермическим эффектом и образованием продуктов внедрения фрагментов ArPS<sub>2</sub> в связь N-As, которые при нагревании или при перегонке разлагаются с образованием неидентифицированных продуктов (Э. С. Батыева

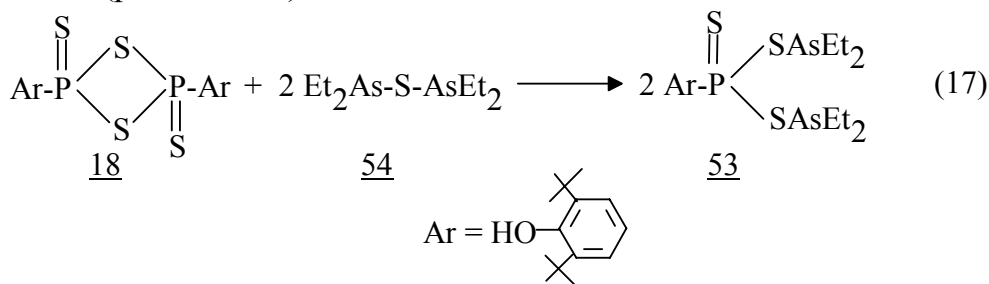
и И. С. Низамов с сотрудниками). С целью установления структуры вторичных продуктов мы вновь исследовали реакцию 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфида 18 с диэтил-N,N-диэтиламиноарсином 51 в более жестких условиях (70°C, 1 ч) (реакция 16). В качестве вторичного продукта выделен кристаллический S,S'-бис(диэтиларсин)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилтритиофосфонат 53. Бис-(диэтиламино)арилтритиофосфонат не удалось выделить вследствие его неустойчивости.



Образование диарсинтритиофосфоната 53 в монокристаллической форме позволило исследовать его молекулярную структуру методом РСА, проведенного д.х.н. И. А. Литвиновым и аспирантом Д. Б. Криволаповым.



Для подтверждения структуры S,S'-диарсинтритиофосфоната 53 мы провели его встречный синтез при обработке 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфида 18 бис(диэтиларсин)сульфидом 54 в среде бензола в течение 1 ч (реакция 17).

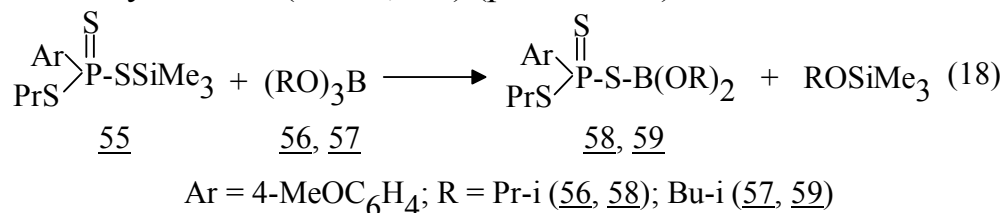


Таким образом, термическая стабильность соединений со структурным фрагментом P(S)SE определяется прочностью связи S-E. Наличие

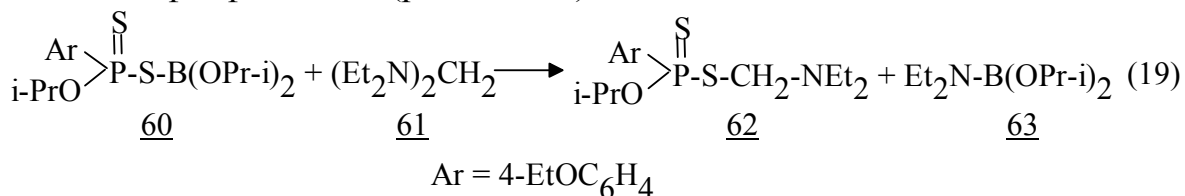
реакционноспособных связей S-E, расположенных рядом с электроноакцепторной группой P=S, выдвигает эти соединения в разряд перспективных полупродуктов для синтеза новых ФСОС.

### II. 3. 1. Реакции замещения S-силиловых эфиров тиокислот пятивалентного фосфора с производными элементов III и IV групп

Реакции замещения S-силилдитиофосфатов и S,S'-бис(силил- и станнил)арилтритиофосфонатов с органическими и элементоорганическими соединениями ранее исследованы в работах Р. А. Черкасова и Г. А. Кутырева с сотрудниками и Й. Хана. Исследование реакций замещения S-триметилсилилдиалкилтетратиофосфатов с соединениями ацетального строения, диалкилдисульфидами и алкилгалогенидами было недавно проведено в нашей лаборатории. Мы исследовали реакции S-силиловых эфиров тиокислот пятивалентного фосфора с производными p-элементов III и IV групп, содержащих связи X-E (X = RO, RS, Cl, Br; E = B, Si). Установлено, что реакция S-триметилсилил-S'-пропил-4-метоксифенилтритиофосфоната 55 с триалкилборатами 56 и 57 протекает в жестких условиях (170°C, 6 ч) (реакция 18).

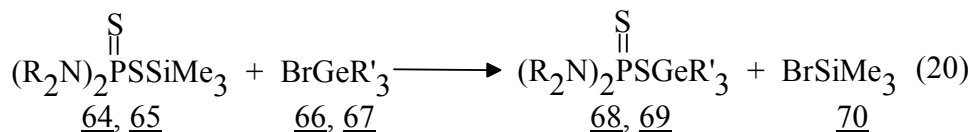


Таким образом, реакция 18 привела к образованию соединений, содержащих структурный фрагмент P(S)SB. Вещества этого типа содержат связи S-B, которые в свою очередь могут подвергаться расщеплению в реакциях замещения. Установлено, что S-(О-изопропил-4-этоксифенилдитиофосфонато)-О,О-диизопропилборат 60 реагирует с бис(диэтиламино)метаном 61 с экзотермическим эффектом и образованием кристаллического S-(1-N,N-диэтиламинометил)-О-изопропил-4-этоксифенилдитиофосфоната 62 (реакция 19).



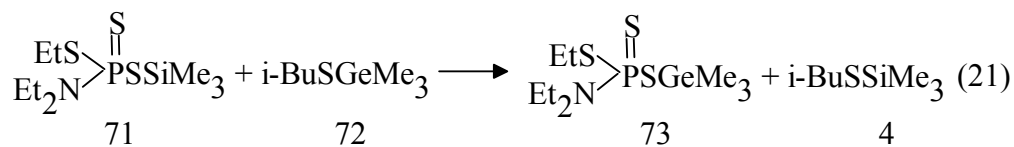
Найдено, реакции S-триметилсилилбис(N,N-алкиламило)дитиофосфатов 64 и 65 с трифенил- и триметилбромгерманами 66 и 67 протекают с образованием ожидаемых S-трифенил- и S-триметилгермилбис(N,N-диалкиламило)дитиофосфатов 68 и 69 и триметилбромсилана 67 (реакция 20). Реакция S-силилдиамидодитиофосфата 64 с триметилбромгерманом 66 протекает в среде бензола при 50°C, тогда как для за-

вершения реакции S-силилбис(диэтиламино)дитиофосфата 65 с триметилбромгерманом потребовалась нагревание при 120°C в течение 3 ч.

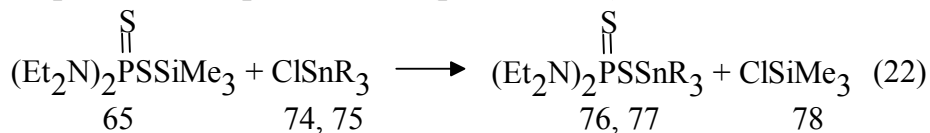


R = Me (64, 68), Et (65, 69); R' = Ph (66, 68), Me (67, 69)

S-Гермилдиамидодитиофосфаты 68 и 69 представляют собой новый тип ФСОС, содержащих неизвестный ранее структурный фрагмент N<sub>2</sub>P(S)S-Ge. При замене атома брома на алкилтио-группу в германиевых производных мы столкнулись с их весьма низкой реакционной способностью в подобных реакциях замещения. Так, S-триметилсилил-S-этил-N,N-диэтиламинотритиофосфат 71 реагирует с триметил(изобутилтио)-германом 72 только при нагревании при 170°C в течение 5 ч (реакция 21).



Найдено, что S-триметилсилилбис(N,N-диэтиламино)дитиофосфат 65 реагирует с триалкилхлорстаннанами 74 и 75 при комнатной температуре в течение 5 ч в растворе бензола или в отсутствие растворителя с образованием S-триалкилстаннилбис(N,N-диэтиламино)дитиофосфатов 76 и 77 и триметилхлорсилана 78 (реакция 22).



R = Me (74, 76), Bu (75, 77)

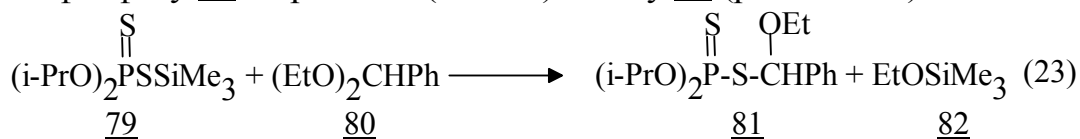
S-Станнилдиамидодитиофосфаты 76 и 77 также можно отнести к новому типу ФСОС, т.к. они содержат неописанный в литературе структурный фрагмент N<sub>2</sub>P(S)S-Sn. По-видимому, круг производных p-элементов главных подгрупп, которые можно ввести в реакции замещения с S-силиловыми эфирами тиокислот пятивалентного фосфора, может быть значительно расширен. Найденные закономерности могут быть справедливыми и в реакциях замещения с органическими соединениями, содержащими функциональные группы.

### II.3.3. Реакции замещения S-силиловых эфиров тиокислот пятивалентного фосфора с ацетальми, ортоэфирами и аминалями

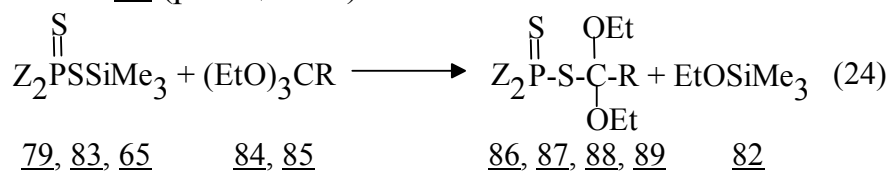
Органические соединения геминальнозамещенного строения такие, как ацетали, ортоэфиры, аминали и т.п. обладают высокой реакционной способностью в реакциях замещения. Для синтеза новых ФСОС, которые могут обладать пестицидными свойствами, мы провели реак-



цию S-триметилсилил-О,О-диизопропилдитиофосфата 79 с диэтилацеталем бенальдегида 80, которая протекает при комнатной температуре и, как и ожидалось, приводит к S-(1-этоксibenзил)-О,О-диизопропилдитиофосфату 81 и триметил(этокси)силану 82 (реакция 23).

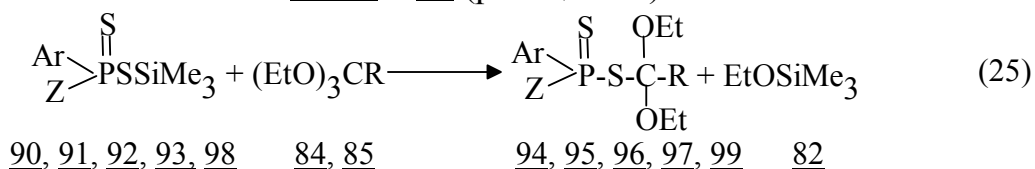


Ортоэфиры муравьиной и уксусной кислот 84 и 85 реагируют с силилдитиофосфатами 79 и 83 с сильным экзотермическим эффектом с замещением только одной из трех связей О-С(R) (R = H, Me) и образованием диэтоксикалдитиофосфатов 86 и 87 и триметил(этокси)силана 82. Взаимодействие S-силилдиамидодитиофосфата 65 с ортоэфирами 84 и 85 протекает при комнатной температуре в течение 1-3 ч с образованием S-(диэтоксикал)диамидодитиофосфатов 88 и 89 и триметил(этокси)силана 82 (реакция 24).



Z = OPr-i, R = H (79, 84, 86), Z = OBU; R = Me (83, 85, 87);  
Z = Et<sub>2</sub>N, R = H (65, 84, 88); Z = Et<sub>2</sub>N, R = Me (65, 85, 89)

Реакции S-триметилсилиловых эфиров арилдитиофосфоновых кислот 90 и 91, тритиофосфоновых кислот 92 и 93 и амидодитиофосфоновой кислоты 98 с ортоэфирами 84 и 85 протекают при 20°C с образованием соединений 94-97 и 99 (реакция 25).



Ar = 4-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Z = OEt, R = H (90, 84, 94);

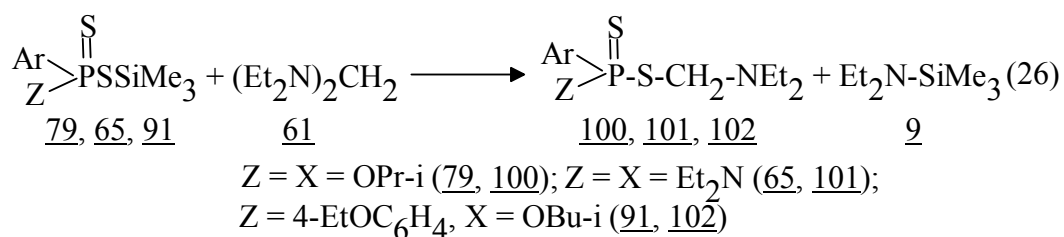
Ar = 4-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Z = OBU-i, R = Me (91, 85, 95);

Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Z = SPr, R = Me (92, 85, 96);

Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Z = SBU-i, R = Me (93, 95, 97);

Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Z = NEt<sub>2</sub>, R = H (98, 84, 99)

Мы исследовали реакции S-триметилсилилдитиофосфата 79, S-силиламидодитиофосфата 65 и S-силиларилдитиофосфоната 91 с бис-(N,N-диэтиламино)метаном 100 (реакция 26).



Установлено, что реакция 26 протекает в мягких условиях. Выделение тепла наблюдали в реакциях S-силилдитиофосфата 79 и S-силилдитиофосфоната 91. В этих реакциях образуются S-(N,N-диэтиламино)-метилдитиофосфат 100, -диамидодитиофосфат 101 и -арилдитиофосфонат 102.

Таким образом, исходя из сульфидов фосфора ( $\text{P}_4\text{S}_7$  и  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ ) и/или их органических производных 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидного строения в реакциях с силилированными спиртами, тиолами и аминами, синтезированы S-силиловые эфиры тиокислот пятивалентного фосфора. Последние в реакциях замещения с широким рядом органических и элементоорганических соединений дают возможность получения замещенных производных тиокислот пятивалентного фосфора посредством снятия “силильной” защиты, среди которых могут быть выявлены вещества, обладающие практически полезными свойствами.

## ВЫВОДЫ

1. В результате впервые проведенного систематического исследования реакций  $\text{P}_4\text{S}_7$ ,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с моно- и диалкоксидными, тио-, дитио-, amino- и диаминопроизводными кремния и олова, эфирами и амидами кислот и тиокислот трехвалентного фосфора установлено, эти реакции протекают с внедрением структурного фрагмента P(S)S сульфидов фосфора и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов в связи O-Si, O-Sn, S-Si, S-Sn, N-Si, O-P, S-P и N-P производных p-элементов IV и V групп. Найдены новые пути тиофосфорилирования соединений кремния, олова и фосфора, содержащих реакционноспособные связи O-Si, O-Sn, S-Si, S-Sn, N-Si, O-P, S-P и N-P. Разработана стратегия раскрытия связей S-P клеточных молекул  $\text{P}_4\text{S}_7$  и  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  и циклических молекул 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов производными кремния, олова и фосфора, имеющими фрагменты O-Alk, S-Alk и  $\text{R}_2\text{N}$ .

2. Впервые найдено, что  $\text{P}_4\text{S}_7$  реагирует с алкоксисиланами, алкоксистаннанами и алкилтиосиланами с образованием S-силиловых и S-станниловых производных дитиофосфорных и тетратиофосфорных кислот.

3. Установлено что, реакции  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  и 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с диаминосиланами, диалкоксистаннанами и дитиостаннанами протекают с расщеплением одной из двух связей N-Si,

O-Sn и S-Sn и образованием S-(аминосилил)диамидодитиофосфатов, S-(амино)силил(арил)амидодитиофосфонатов, O-алкилстаннил(арил)дитиофосфонатов и S-алкилстаннил(арил)тритиофосфонатов.

4. Разработаны препаративные методы синтеза триалкилтионфосфатов, амидотионфосфатов и дитиофосфинатов на основе реакций тионирования фосфитов, аминофосфинов и тиофосфинитов под действием  $P_4S_{10}$ .

5. Впервые показано, что реакции тионирования фосфинитов и эфиров тиокислот трехвалентного фосфора под действием 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов протекают с образованием первичных продуктов внедрения мономерных фрагментов  $AgPS_2$  в связь O-P или S-P, содержащих структурный фрагмент  $RX-P(S)SP$  ( $X = O, S$ ).

6. Впервые установлено, что S-(арилаидодитиофосфонато)арсины распадаются с разрывом связей P-S и P-N и образованием диарсин-тритиофосфонатов.

7. Впервые синтезированны S-(арилтритиофосфонато)бораты, трифенил- и триметилгермил- и станнидиамидодитиофосфаты и амидотритиофосфаты на основе реакций S-силиловых эфиров тиокислот пятивалентного фосфора с триалкилборатами, трифенил и триалкилхлор- и бромгерманами и -станнанами.

8. Разработаны удобные способы получения S-(1-алкокси)алкильных и S-(1-диалкиламино)алкильных производных дитиофосфорных, диамидодитиофосфорных, арилдитиофосфоновых, арилтритиофосфоновых и ариламиодитиофосфорных кислот.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Nizamov I. S., Gibadullin R. R., Nizamov I. D., Batyeva E. S. Reactions of phosphorus sulfides with organophosphorus substances. // XIVth Intern. Conf. on Phosphorus Chemistry: Abstracts. - Cincinnati, 1998. P13.
2. Низамов И. С., Гибадуллин Р. Р., Низамов И. Д., Батыева Э. С. Реакции тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с фосфорорганическими соединениями. // "Петербургские встречи-98". Симпоз. по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений: Тез. докл. - С.-Петербург, 1998. - С. 170.
3. Nizamov I. S., Gibadullin R. R., Nizamov I. D., Batyeva E. S. Reactions of phosphorus sulfides with organophosphorus substances. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1999. - V. 147. - P. 19.
4. Batyeva E. S., Nizamov I. S., Sergeenko G. G., Nizamov I. D. New organosulfur compounds on the basis of phosphorus sulfides. // 19th Intern. Symp. on the Organic Chemistry of Sulfur: Abstracts. - Sheffield, UK, 2000. - C55.
5. Низамов И. С., Батыева Э. С., Низамов И. Д., Альфонсов В. А. Реакция

- 2,4-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфида с S-этилдифенилтиофосфинитом. // Журн. общ. химии. - 2000. - Т. 70, № 8. - С. 1392-1393.
6. Низамов И. С, Батыева Э. С., Низамов И. Д., Альфонсов В. А. Взаимодействие реагента Лоуссона с S,S'-(диэтилдитио)дибутилстаннаном. // Журн. общ. химии. – В печати. Рег. номер корректуры д0096.
7. Низамов И. С, Батыева Э. С., Низамов И. Д., Альфонсов В. А. S-Триалкилстаннилбис(N,N-диэтиламидо)дитиофосфаты. // Журн. общ. химии. – В печати. Рег. номер корректуры д0329.

Соискатель:

/Низамов И. Д./

Заказ № 4

Тираж 100 экз.

---

Офсетный участок ИОФХ им. А.Е.Арбузова КНЦ РАН  
420088, Казань, ул. акад. Арбузова, 8.