

0 7 2 8 6 0 9 - /

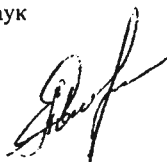
На правах рукописи

ПОПОВИЧ Алексей Евгеньевич

ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ
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 - 2002

Работа выполнена в лаборатории фосфорсероорганических соединений 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 Коновалова И.В.,

доктор химических наук,
профессор Левин Я.А.

Ведущая организация:

Казанский государственный
технологический университет

Защита состоится "21" июня 2002 г. в 10⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета К 212.081.04 по химическим наукам в Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина (г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Бутлеровская аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина.

Отзывы об автореферате в одном экземпляре, заверенном печатью, просим направлять по адресу: 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, научная часть.

Автореферат разослан "13" мая 2002 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Зазыбин А.Г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ





ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Элементосодержащие производные тиокислот пятивалентного фосфора со структурным фрагментом PS_2E (E = элементы главных подгрупп) привлекают внимание исследователей благодаря их большой роли в решении ряда фундаментальных проблем химии фосфора, таких как вопросы взаимного влияния гетероатомов в системе PS_2E , электронного и пространственного строения, таутомерии, комплексообразования, стереохимии и конформационного анализа. В ряду соединений с фрагментом PS_2E важное место занимают S-силиловые эфиры тиокислот пятивалентного фосфора. Они используются в качестве полупродуктов в синтезе фосфорсероорганических соединений. Богатый синтетический материал и закономерности реакций присоединения и замещения с участием S-силилдитиофосфатов, систематически исследованные в работах Черкасова Р.А. и Кутырева Г.А. с сотрудниками, создали теоретическую базу для дальнейшего изучения синтетических возможностей S-силиловых эфиров тиокислот пятивалентного фосфора. Однако, известные в химической научной и патентной литературе методы синтеза соединений с фрагментом $P(S)S-Si$ разработаны недостаточно и базируются, в основном, на тиокислотах пятивалентного фосфора. В связи с этим, синтез новых типов S-силиловых эфиров тиокислот пятивалентного фосфора и получение на их основе практически полезных фосфорсероорганических соединений являются актуальными как в теоретическом, так и практическом аспектах.

Целью работы является разработка новых методов синтеза S-силиловых эфиров тиокислот пятивалентного фосфора путем исследования реакций тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с соединениями кремния, содержащими несколько функциональных групп, такими как диалкокси-, триалкокси- и тетраалкоксисиланы, дисилиловые производные диолов и функциональнотамещенных карбоновых кислот, использование полученных дисилиловых производных тиокислот пятивалентного фосфора в качестве полупродуктов в синтезе новых фосфорсероорганических соединений линейного и циклического строения и поиск среди них веществ, обладающих биологической активностью.

Научная новизна и практическая значимость. Впервые проведено систематическое исследование реакций тетрафосфордекасульфида и 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с соединениями кремния, содержащими несколько функциональных групп, такими как диалкокси-, триалкокси- и тетраалкоксисиланы, дисилиловые производные диолов и функциональнотамещенных карбоновых кислот. Установлено, что эти реакции протекают с внедрением структурного фрагмента PS_2 тиофосфорилирующих агентов по одной из нескольких связей $O-Si$ или $S-Si$ с образованием силиловых производных тиокислот пятивалентного фосфора с фрагментом $P(S)S-Si$. Эти продукты в зависимости от их строения и условий реакций могут

подвергаться вторичным превращениям. Полученные соединения применены в качестве полупродуктов в реакциях с бифункциональнозамещенными органическими и элементоорганическими соединениями для синтеза новых фосфорсероорганических веществ. Оптимальные условия образования и термической стабильности продуктов реакций установлены методом дифференциально-термического анализа (ДТА).

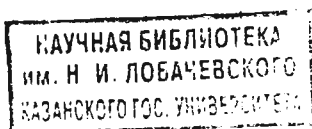
Впервые показано, что ди-, три- и тетраалкоксисиланы вступают во взаимодействие с тетрафосфордекасульфидом или реагентом Лоуссона в мягких условиях с преимущественным разрывом одной из нескольких связей O-Si. Эти реакции останавливаются на стадии образования монофосфорилированных силанов - S-силилдитиофосфатов или S-силиларилдитиофосфонатов. Разработан новый метод синтеза S-силиловых эфиров циклических дитиофосфорных кислот на основе реакций тетрафосфордекасульфида с дисилилиловыми производными салицилового спирта или малеиновой кислоты.

Впервые установлено, что дисилиловые производные диолов, силилбензоат и дисилилиловые эфиры янтарной и 2-аминобензойной кислот реагируют с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами с разрывом связи O-Si и образованием S-силиларилдитиофосфонатов, содержащих фрагменты P(S)S-Si, P-O-C(O) или P-O-CN. Первичный продукт в случае дисилилового эфира 2-аминобензойной кислоты подвергается вторичному процессу десилилирования с замыканием гетероцикла. Расщепление связи S-Si дисилилового эфира тиогликолевой кислоты при взаимодействии с реагентом Лоуссона приводит к силил(силоксикарбометил)арилтритиофосфонату.

Разработаны удобные методы синтеза новых семичленных фосфацикланов с фрагментом P(S)S-X ($X = \text{CHPh}$, GePh_2 , SnPh_2 , AsPh) на основе реакций S-силил-O-(силоксиалкиларил)дитиофосфонатов, содержащих фрагменты P(S)S-Si и C-O-Si, с тиоацетальми и дихлор-, диалкилдитио- и диалкоксипроизводными германия, олова и мышьяка. Образующийся в изученных реакциях дифенилфосфагермепан в жестких условиях разлагается с образованием гексафенилтрита тригерморана, структура которого установлена методом рентгеноструктурного анализа (РКА). Реакции O,S-дисилиларилдитиофосфонатов или дисилиларилтритиофосфонатов с этилбромацетатом или диэтилдитиодифенилгерманом протекают с разрывом связи S-Si и образованием S-замещенных O-силиларилдитиофосфонатов или силиларилтритиофосфонатов с фрагментом P-S-X ($X = \text{CH}_2\text{C(O)O-Et}$, Ge(S-Et)Ph_2).

Среди синтезированных кремний- и германийсодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора найдены вещества, обладающие фунгицидной и фунгистатической активностью.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на итоговых научных конференциях Казанского научного центра РАН (Ка-



зань, 1997-2001 г.г.), симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений "Петербургские встречи-98" (С.-Петербург, 1998 г.) и XIV-ой Международной конференции по химии фосфора (Цинциннати, 1998 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 работ, в том числе 2 статьи в ведущих отечественных научных журналах, 3 статьи в международных журналах, тезисы 1 доклада на всероссийской конференции и тезисы 1 доклада на международной конференции.

Объем работы. Диссертация изложена на 144 страницах машинописного текста, включая 4 таблицы, 18 рисунков и библиографию из 176 литературных ссылок. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения. В первой главе приведен литературный обзор, посвященный методам синтеза, строению и свойствам силиловых эфиров тиокислот пентавалентного фосфора. Во второй главе обсуждаются результаты исследований автора. В третьей главе приводится описание экспериментов. Таблицы с данными рентгеноструктурного анализа, фунгицидной и фунгистатической активности и рисунки спектров полученных соединений вынесены в приложение.

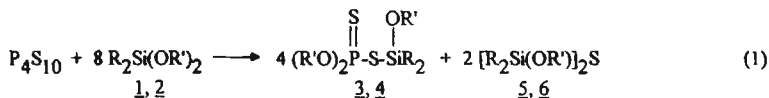
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В соответствии с темой диссертационной работы поставлена цель разработать удобные методы синтеза новых силиловых производных тиокислот пентавалентного фосфора на основе исследования реакций P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с соединениями кремния, содержащим несколько функциональных групп, и органических соединений с несколькими триметилсилильными группами.

1. Реакции тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с силанами, содержащими несколько алкокси-групп

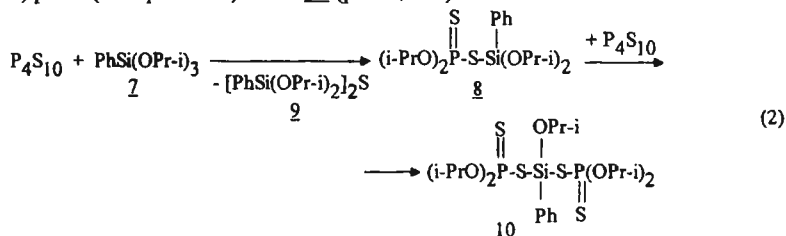
Ранее была изучена реакция P_4S_{10} с тетраалкоксисиланами, при проведении которой при 160-170 °С выделены триалкилтетратиофосфаты, триалкилтритиофосфиты, диалкилсульфиды и алкилполисилоксаны (Благовещенский В.С. с сотрудниками, 1969; Коейзи Дж. с сотрудниками, 1972). Можно предположить, что эти соединения являются вторичными, которые образуются при разложении первичных продуктов в жестких условиях. Поэтому необходимо установить структуру этих первичных продуктов. Для решения этой задачи следует прежде всего найти оптимальные условия образования первичных продуктов и выяснить глубину протекания реакций P_4S_{10} с силанами, содержащими несколько алкокси-групп у атома кремния. В связи с этим исследована реакция P_4S_{10} с диметил(диизобутоксисиланом 1 и дифенил(диметоксисиланом 2 (реакция 1). Подбор оптимальных условий реакций P_4S_{10} с алкоксисиланами проведен методом ДТА. Установлено, что

при комнатной температуре реакция протекает с участием одной из двух связей O-Si и приводит к образованию О,О-диизобутил-S-диметил(изобутоксисилилдитиофосфата 3 и О,О-диметил-S-дифенил(метоксисилилдитиофосфата 4 (с выходами до 70 %) и бис(алкоксисилил)сульфидов 5 и 6, соответственно.

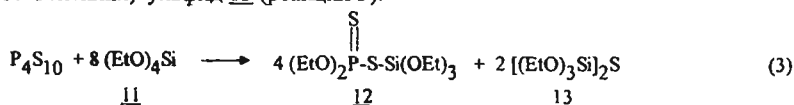


R = Me, R' = Bu-i (1, 3, 5); R = Ph, R' = Me (2, 4, 6)

Таким образом, в выбранных условиях реакция P_4S_{10} с диалкоксисиланами останавливается на стадии образования монофосфорилированных силианов. В отличие от этого в реакционной смеси P_4S_{10} с фенол(триизопропокси)силаном 7 при комнатной температуре наряду с первичным О,О-диизопропил-S-фенил(диизопропокси)силилдитиофосфатом 8 образуется вторичный продукт тиофосфорилирования - бис(диизопропилдитиофосфато)фенил(изопропокси)силан 10 (реакция 2).



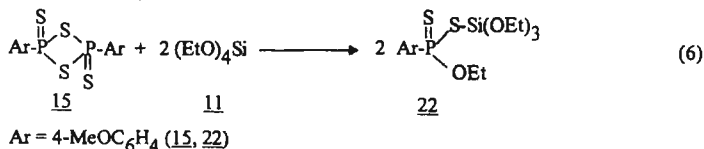
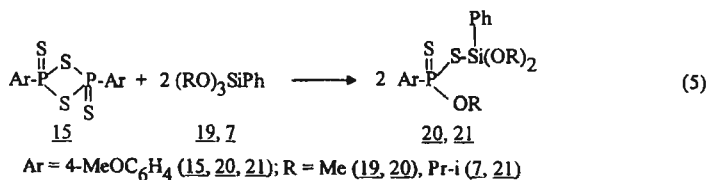
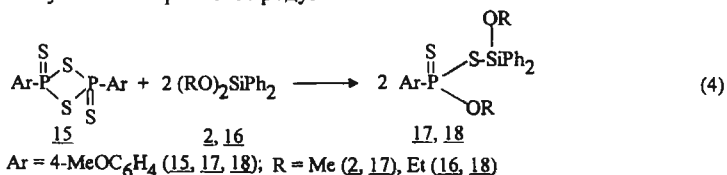
Учитывая результаты реакций 1 и 2, вновь исследована реакция P_4S_{10} с тетраэтоксисиланом. При проведении этой реакции при комнатной температуре получены О,О-диэтил-S-(триэтоксисилилдитиофосфат 12 и бис(триэтоксисилил)сульфид 13 (реакция 3).



Таким образом, при проведении реакций декасульфида фосфора с ди-, три- и тетраалкоксисиланами в мягких условиях первоначально получают монофосфорилированные продукты. В более жестких условиях образуются вторичные продукты.

Известно, что эффективными тиофосфорилирующими агентами являются также органические производные тетрафосфордекасульфида 1,3,2,4-дигиадифосфетан-2,4-дисульфидного строения. В связи с этим, поставлена цель установить, будут ли реакции 2,4-диарил-1,3,2,4-дигиадифосфетан-2,4-дисульфидов с силианами, содержащими несколько алкокси-групп у атома

кремния, останавливаться на стадии образования монофосфорилированных силанов или протекать более глубоко. Для решения этой задачи исследованы взаимодействия реагента Лоуссона 15 с дифенил(диметокси)силаном 2 и дифенил(диэтоксисиланом 16, фенил(триметоксисиланом 19 и тетраэтоксисиланом 11 (реакции 4, 5 и 6). С помощью метода ДТА найдены оптимальные условия проведения этих реакций. Установлено, что реакции 4, 5 и 6 при комнатной температуре протекают с участием одной из нескольких связей O-Si и останавливаются на стадии образования О-алкил-S-дифенил(алкокси)сил-4-метоксифенилдитиофосфонатов 17 и 18 (реакция 4), О-алкил-S-фенил(диалкокси)сил-4-метоксифенилдитиофосфонатов 20 и 21 (реакция 5) и О-этил-S-триэтоксисил-4-метоксифенилдитиофосфоната 22 (реакция 6), соответственно (с выходами до 76 %). Реакции 4, 5 и 6 протекают гладко. Контроль хода реакций методом спектроскопии ЯМР ^{31}P показывает отсутствие вторичных продуктов.

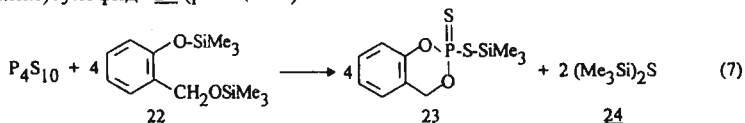


Таким образом, реакции P_4S_{10} и 2,4-диарил-1,3,2,4-дителиадифосфетан-2,4-дисульфидов с силанами, содержащими две, три и четыре алкокси-группы у атома кремния, в мягких условиях протекают с преимущественным разрывом одной связи O-Si и образованием монофосфорилированных силанов с фрагментом P(S)S-Si.

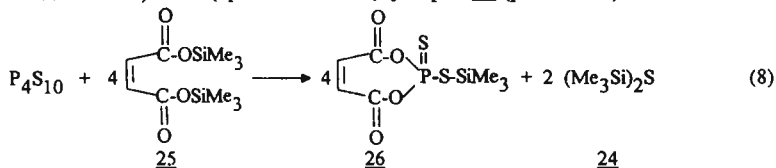
2. Реакции тетрафосфордекасульфида с дисилиловыми производными салицилового спирта и малеиновой кислоты

Ранее в нашей лаборатории была найдена реакция гетероциклизации дисилиловых производных диолов под действием P_4S_{10} (Низамов И.С., Баты-

ева Э.С., Альфонсов В.А. с сотрудниками, 1992). В развитие этого направления поставлена цель получить фосфорсероорганические гетероциклические соединения с более широким варьированием структуры путем использования дисилиловых производных диолов и дикарбоновых кислот. Найденно, что взаимодействие P_4S_{10} с 1-триметилсилокси-2-(триметилсилоксиметил)бензолом 22 протекает при $\sim 20^\circ C$ с образованием 2-тиоксо-2-триметилсилилтио-1,3,2-бензодиоксафосфоринана 23 (с выходом 82 %) и бис(триметилсил)сульфида 24 (реакция 7).



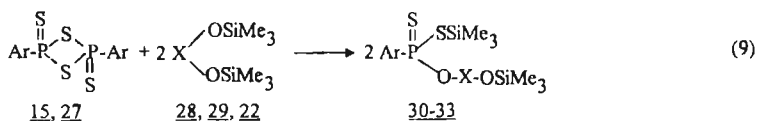
Показано, что в эти реакции гетероциклизации можно вводить дисилиловые эфиры дикарбоновых кислот. Так, перемешивание смеси P_4S_{10} с дисилиловым эфиром малеиновой кислоты 25 при $\sim 20^\circ C$ в среде бензола дает 2-тиоксо-2-триметилсилилтио-4,7-диоксо-1,3,2-диоксафосфеп-5,6-ен 26 (с выходом 82 %) и бис(триметилсил)сульфид 24 (реакция 8).





Таким образом, реакции 7 и 8 открывают простой и удобный путь к синтезу силиловых эфиров циклических дитиофосфорных кислот, исходя непосредственно из промышленно доступного P_4S_{10} .

3. Реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с дисилиловыми производными диолов и синтез фосфацикланов на их основе

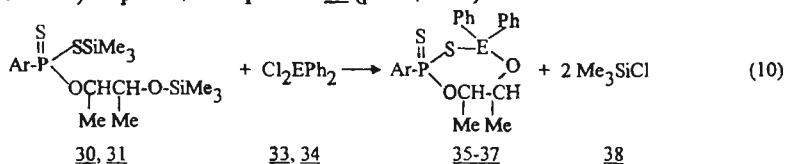
Другим подходом к синтезу фосфорсероорганических соединений могут служить реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с дисилиловыми производными бифункциональнозамещенных органических соединений. Установлено, что взаимодействие 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 15 и 27 с 2,3-бис(триметилсилокси)бутаном 28, 1,3-бис(триметилсилокси)-2,2-диметилпропаном 29 и 1-триметилсилокси-2-(триметилсилоксиметил)бензолом 22 при $20-70^\circ C$ останавливается на стадии образования [O-(триметилсилокси)алкил]-(S-триметилсил)арилдитиофосфонатов 30-33 (реакция 9).




Ar = 4-MeOC₆H₄ (15, 30, 37, 39), HO- (33, 38);

X = Me-CH-CH-Me (28, 30, 31); CH₂CM₂CH₂ (29, 32);  (22, 33)

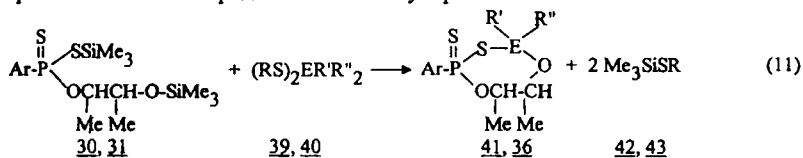
Силилдитиофосфонаты 30-33 содержат фрагменты PSSiMe₃ и COSiMe₃ и две хорошо уходящие триметилсилильные группы. Поэтому они использованы в качестве полупродуктов в синтезе фосацикланов. Найдено, что реакция S-силилдитиофосфонатов 30 и 31 с дифенилдихлоргерманием 33 и дифенилдихлорстаннана 34 протекает в среде бензола при 20-50 °С с разрывом связей S-Si и O-Si и двух связей Cl-E (E = Ge, Sn) и элиминированием обеих триметилсилильных групп. В выбранных условиях образуются 2-арил-2-тиоксо-4,4-дифенил-6,7-диметил-1,5,3,2,4-диоксатиафосфагермепаны 35 и 36 и соответствующий 1,5,3,2,4-диоксатиафосфастаннепана 37 (с выходами 65-85 %) и триметилхлорсилан 38 (реакция 10).



Ar = 4-MeOC₆H₄ (30, 35, 37), HO- (31, 36); E = Ge (33, 35), Sn (34, 37)

Тиоацетали и бис(алкилтио)германы также введены в реакции с S-силилдитиофосфонатами 30 и 31 с целью получения новых фосацикланов. Так, S-силилдитиофосфонат 30 реагирует с диизопропилдитиоацеталем бензальдегида 39 при кипячении в среде бензола с образованием [2-(4-метоксифенил)-2-тиоксо-4-фенил-6,7-диметил-1,5,3,2-диоксатиафосфепана 41 и триметил(изопропокси)силана 41 (реакция 11). Методом ДТА установлено, что реакция S-силилдитиофосфоната 31 с дифенил(диэтилдитио)германием 40 начинается при 107 °С. В результате проведения этой реакции при 125 °С образуются фосфагермепан 36 и триметил(этилтио)силан 43 (реакция 11). Идентификация соединения 36, полученного в реакции 11, проведена сравнением его физико-химических констант и параметров спектров с данными образца вещества 36, выделенного из реакции 10. Таким образом, структура

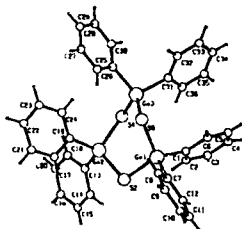
фосфагермепана **36** подтверждена проведением встречного синтеза. Строение соединений **36**, **37** и **41** наряду со спектральными методами установлено криоскопическим определением молекулярных весов.



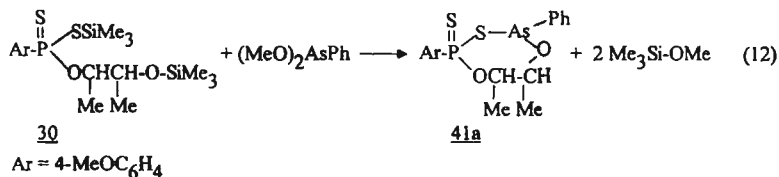
Ar = 4-MeOC₆H₄ (**30**, **41**), HO-C₆H₂(Me)₃ (**31**, **36**);

E = C, R = Pr-i, R' = H, R'' = Ph (**39**, **41**); E = Ge, R = Et, R' = R'' = Ph (**40**, **36**)

Известно, что четырех- и пятичленные фосфацикланы с фрагментом P(S)S-Ge термически нестабильны (Баррау Дж. с сотрудниками, 1986). В связи с этим, поставлена цель установить термическую стабильность полученных фосфагермепанов. Метод ДТА показывает, что соединение **36** начинает разлагаться при 155 °С. В результате этого получают хорошо образованные монокристаллы 1,3,5-гексафенил-2,4,6,1,3,5-тритиатригерморана **44**, структура которого установлена методом РСА (рис.), проведенного д.х.н. И. А. Литвиновым и к.х.н. Д. Б. Криволаповым (ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН).



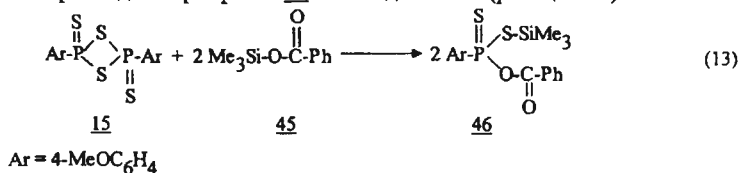
групп дилилидтиофосфоната 30 при обработке фенил(О,О-диметил)арсонитом при $\sim 20^\circ\text{C}$ получается 2-(4-метоксифенил)-2-этокси-4-фенил-6,7-диметил-1,5,3,2-диоксатиофосфарсепан 41a и триметил(метокси)силан (реакция 12). Определение молекулярного веса соединения 41a методом криоскопии подтверждает его структуру.



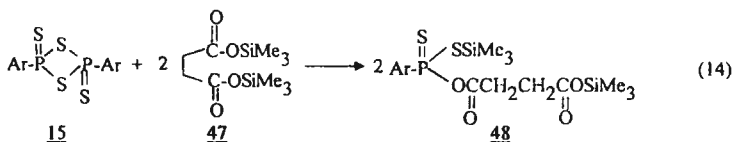
Таким образом, реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с дилилиловыми производными диолов приводят к образованию дилилидтиофосфонатов, которые можно применять в качестве полупродуктов в синтезе новых фосфацикланов.

4. Реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с моно- и дилилиловыми эфирами карбоновых и функциональнорзамещенных карбоновых кислот

До наших работ реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с моно- и дилилиловыми эфирами функциональнорзамещенных карбоновых кислот оставались неисследованными. Между тем эти реакции могут привести к новым фосфорсероорганическим соединениям. В связи с этим найдено, что при действии триметилсилилового эфира бензойной кислоты 45 на реагент Лоуссона 15 при 100°C образуется S-триметилсилил-О-бензонил-4-метоксифенилдитиофосфонат 46 с выходом 62 % (реакция 13).

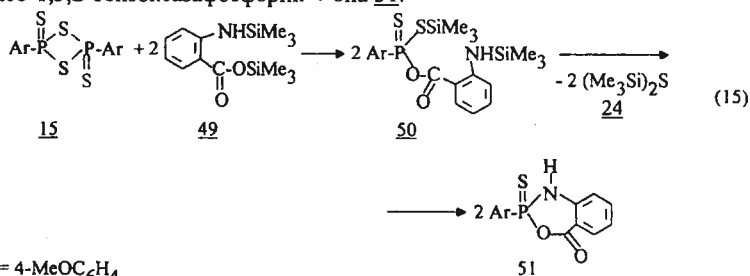


Таким образом, показано, что связь O-Si во фрагменте C(O)-O-Si триметилсилилового эфира бензойной кислоты 45 может расщепляться под действием 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов. В развитие этого направления установлено, что взаимодействие реагента Лоуссона 15 с дилилиловым эфиром янтарной кислоты 47 при 50°C протекает с участием одной из двух связей O-Si и останавливается на стадии образования первичного продукта линейного строения - S-триметилсилил-О-(1,3-диоксо-2-триметилсилоксибутил)-4-метоксифенилдитиофосфоната 48 (реакция 14).



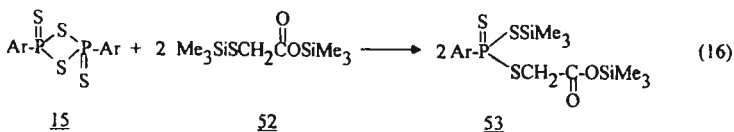
Ar = 4-MeOC₆H₄

В отличие от этого, установлено, взаимодействие дилилового эфира 2-аминобензойной кислоты 49 с реагентом Лоуссона 15 протекает более глубоко и включает гетероциклизацию (реакция 15). При проведении этой реакции при комнатной температуре в среде бензола сначала образуется S-триметилсилил-O-(2-триметилсилиламинобензоил)-4-метоксифенилдитиофосфонат 50, полученный с разрывом связи O-Si. При последующем нагревании вещества 50 до 40 °C происходит выделение бис(триметилсилил)сульфида 24 и замыкание цикла с образованием кристаллического 2-(4-метоксифенил)-2-тиоксо-1,3,2-бензоксазафосфорин-4-она 51.



Ar = 4-MeOC₆H₄

Представляет интерес выяснить также химическое поведение дилиловых эфиров других функциональнозамещенных карбоновых кислот, например, дилилового эфира тиогликолевой кислоты 52, по отношению к реагенту Лоуссона 15. Найдено, что в этой реакции при комнатной температуре образуется S-триметилсилил-S'-(O-триметилсилил)карбоксиметил-4-метоксифенилтритиофосфонат 53 (реакция 16). Таким образом, эта реакция протекает с разрывом более активной связи S-Si.



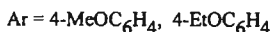
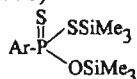
Ar = 4-MeOC₆H₄

Таким образом, реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с дилиловыми эфирами функциональнозамещенных карбоновых кислот мо-

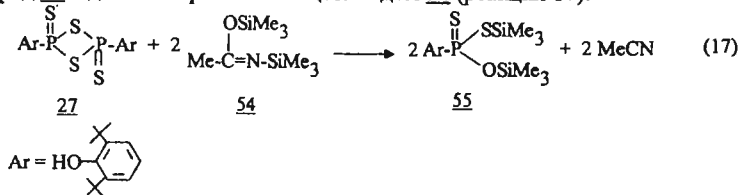
гут завершаться получением фосфацикланов или останавливаться на стадии образования их предшественников линейного строения.

5. O,S-Дисилилдитиофосфонаты в синтезе фосфорсероорганических соединений

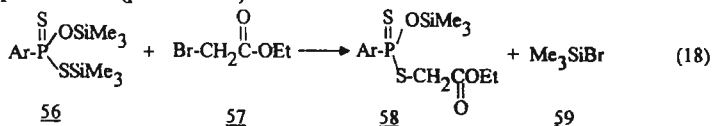
В ряду силилирующих агентов широко применяется бис(триметилсил)ацетамид, который ранее был использован в нашей лаборатории для получения O,S-дисилилдитиофосфонатов (Низамов И.С., Батыева Э.С., Альфонсов В.А. с сотрудниками, 1991).



В развитие этого направления синтезирован O,S-дисилилдитиофосфонат 55, содержащий объемный арильный заместитель, в реакции 2,4-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-1,3,2,4-дитадифосфетан-2,4-дисульфид 27 с дисилилированным ацетамидом 54 (реакция 17).

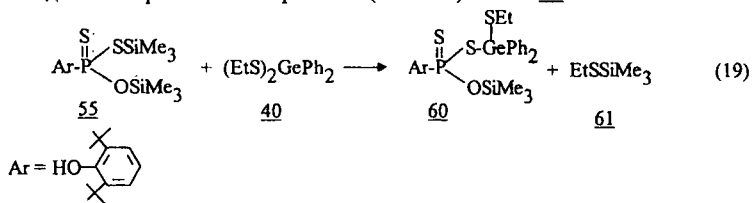


O,S-Дисилилдитиофосфонаты имеют связи S-Si и O-Si, а также две хорошо уходящие триметилсилильные группы. Поэтому эти соединения можно применять в качестве полупродуктов в синтезе новых фосфорсероорганических соединений. С этой целью использован этиловый эфир бромуксусной кислоты 57, который имеет две уходящие группы: атом брома и этокси-группу. Установлено, что при комнатной температуре взаимодействие O,S-бис(триметилсил)-4-метоксифенилдитиофосфоната 56 с этилбромацетатом 57 протекает с расщеплением связей C-Br и S-Si и образованием O-триметилсил-С-(карбоэтокси)метил-4-метоксифенилдитиофосфоната 58 и три-метилбромсилана (реакция 18).

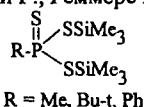


O,S-Дисилилдитиофосфонаты использованы также для получения эле-

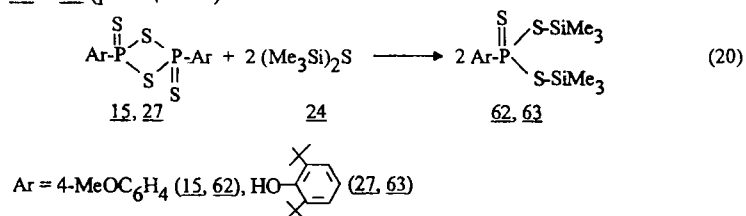
ментосодержащих производных тиокислот пентавалентного фосфора. Так, O,S-дисилилдитиофосфонат 55 под влиянием дифенил(диэтидитио)германа 40 при комнатной температуре в течение 4 ч в среде бензола превращается в O-триметилсилил-S-(этилтио)дифенилгермил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонат 60 (с выходом 60 %) (реакция 19). Эта реакция сопровождается образованием триметил(этилтио)силана 61.



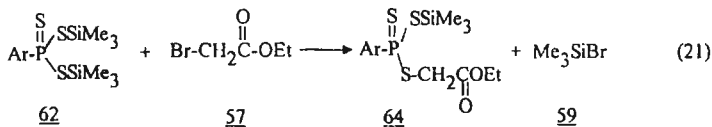
В качестве полупродуктов в синтезе фосфорсероорганических соединений ранее были использованы также дисилилтритиофосфонаты (Хан Й, Натаниэль Т., 1986, 1987; Роески Г., Реммерс Г., 1977) общей формулы



Этот ряд дисилилтритиофосфонатов расширен нами получением бис-(триметил)силиларилтритиофосфонатов 62 и 63 в реакции бис(триметилсилил)сульфида 24 с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами 15 и 27 (реакция 20).



Дисилилтритиофосфонаты содержат две связи S-Si. Поэтому можно ожидать, что их реакции с бифункциональнозамещенными органическими соединениями завершатся образованием новых фосфорсероорганических соединений. Так, в реакции бис(триметилсилил)-4-метоксифенилтритиофосфоната 62 с этилбромацетатом 57 образуются O-триметилсилил-S-(карбозтокс)метил-4-метоксифенилтритиофосфонат 64 и триметилбромсилан 59 (реакция 21). При этом расщепляется одна из двух связей S-Si и связь Br-C.



Ar = 4-MeOC₆H₄

В заключение, следует отметить, что реакции P₄S₁₀ и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с соединениями кремния, содержащими несколько функциональных групп, приводят к первичным функциональнозамещенным кремнийсодержащим производным тиокислот пятивалентного фосфора с фрагментом P(S)S-Si. Эти первичные продукты в зависимости от их строения и условий реакций далее могут подвергаться более глубоким превращениям, в том числе гетероциклизации. Дисилиловые эфиры дитиофосфоновых и тритиофосфоновых кислот могут быть применены в качестве полупродуктов для синтеза фосфорсероорганических соединений линейного и циклического строения.

* * *

Рассмотренные выше новые методы синтеза кремний- и других элементодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора предоставили возможность провести среди них поиск веществ, обладающих практически полезными свойствами. С целью поиска фунгицидов полученные S-силилдитиофосфат 36, S-силилдитиофосфонаты 31-33, 46 и 48, фосфацикланы 36 и 41 и тритиатригерморан 44 были переданы на испытания в Казанский научно-исследовательский институт эпидимиологии и микробиологии. Установлено, что противогрибковыми свойствами по отношению к дрожжеподобным грибам обладают S-силилдитиофосфонаты 32, 46 и 48 и фосфагермепан 36. Фосфациклан 41 проявил фунгистатическую активность по отношению к мицелиальным дерматофитам.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Впервые установлено, что реакции тетрафосфордекасульфида и 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с соединениями кремния, содержащими несколько функциональных групп, такими как диалкокси-, триалкокси- и тетраалкоксисиланы, дисилиловые производные диолов и функциональнозамещенных карбоновых кислот, протекают с внедрением структурных фрагментов P(S)S тиофосфорилирующих агентов по одной из нескольких связей O-Si или S-Si с образованием силиловых производных тиокислот пятивалентного фосфора с фрагментом P(S)S-Si.

2) Впервые показано, что ди-, три- и тетраалкоксисиланы вступают во взаимодействие с тетрафосфордекасульфидом или реагентом Лоуссона в мягких условиях с преимущественным разрывом одной из нескольких связей O-Si и образованием S-силилдитиофосфатов и S-силиларилдитиофосфо-

натов.

3) Разработан новый метод синтеза S-силиловых эфиров циклических дитиофосфорных кислот на основе реакций тетрафосфордекасульфида с дилилиловыми производными салицилового спирта и малеиновой кислоты.

4) Впервые установлено, что дилилиловые производные диолов, силлилбензоат и дилилиловые эфиры янтарной и 2-аминобензойной кислот реагируют с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами с разрывом связи O-Si и образованием S-силиларилдитиофосфонатов, содержащих фрагменты P(S)S-Si, P-O-C(O) или P-O-CH. Расщепление связи S-Si дилилового эфира тиогликолевой кислоты при взаимодействии с реагентом Лоусона приводит к силил(силоксикарбометил)арилтритиофосфонату.

5) Впервые синтезированы семичленные фосфацикланы с фрагментом P(S)S-X (X = CHPh, GePh₂, SnPh₂, AsPh) на основе реакций S-силл-О-(силоксиалкил)арилдитиофосфонатов, содержащих фрагменты P(S)S-Si и C-O-Si, с тиоацеталями и дихлор-, диалкилдитио- и диалкоксипроизводными германия, олова и мышьяка. Реакции О,S-дилиларилдитиофосфонатов или дилиларилтритиофосфонатов с этилбромацетатом или диэтилдитиодифенилгерманом протекают с разрывом связи S-Si и образованием S-замещенных О-дилиларилдитиофосфонатов или силиларилтритиофосфонатов с фрагментом P-S-X (X = CH₂C(O)O-Et, Ge(S-Et)Ph₂).

6) Среди синтезированных кремний- и германийсодержащих производных тиокислот пентавалентного фосфора найдены вещества, обладающие фунгицидной и фунгистатической активностью.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Низамов И. С., Попович А. Е., Батыева Э. С. Новые данные о реакции тетрафосфордекасульфида с тетраэтоксисиланом. // Журн. общ. химии. - 1998. - Т. 68, № 10. - С. 1751.
2. Низамов И. С., Мацевский А. В., Сергеев Г. Г., Попович А. Е., Батыева Э. С. Синтез новых элементофункционализированных фосфорсераорганических соединений. // "Петербургские встречи-98". Симпоз. по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений: Тез. докл. - С.-Петербург, 1998. - С. 44.
3. Nizamov I. S., Popovich A. E., Sergeenko G. G., Matseevskii A. V., Batyeva E. S. Silicon, boron and arsenic derivatives of phosphorus(IV) thioacids in synthesis of novel organothiophosphorus compounds. // XIVth Intern. Conf. on Phosphorus Chemistry: Abstracts. - Cincinnati, 1998. P14.
4. Низамов И. С., Попович А. Е., Батыева Э. С. Новый семичленный гетероцикл - [2-(4-метоксифенил)]-2-тиоксо-4,4-дифенил-6,7-диметил-1,5,3,2,4-диоксатиафосфагермепан - на основе реагента Лоуссона. // Журн. общ. химии. - 1998. - Т. 68, № 12. - С. 2059-2060.
5. Nizamov I. S., Popovich A. E., Sergeenko G. G., Matseevskii A. V., Batyeva E.

- S. Silicon, boron and arsenic derivatives of phosphorus(IV) thioacids in synthesis of novel organothiophosphorus compounds. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1999. - V. 147. - P. 21.
6. Nizamov I. S., Popovich A. E., Batyeva E. S., Azancheev N. M., Al'fonsov V. A. Reactions of tetraphosphorus decasulfide and Lawesson's reagent with silanes containing a few Si-O bonds. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 2000. - V. 158. - P. 167-178.
7. Nizamov I. S., Popovich A. E., Batyeva E. S., Alfonsov V. A. New methods of syntheses of silyl derivatives of phosphorus(V) thioacids on the basis of tetraphosphorus decasulfide, 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides and bis(trimethylsilyl)acetamide. // Heteroatom Chem. - 2000. - V. 11, N 4. - P. 276-280.

Тираж 100 экз. Заказ 141

Офсетная лаборатория Казанского государственного
технологического университета
420015, Казань, К. Маркса, 68

