

Синтез, некоторые свойства и структурные особенности 1,2-тиафосфацикланов

И.Л.Одинец, Н.М.Виноградова, Т.А.Мастрюкова

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085*

Обсуждены способы синтеза 1,2-тиафосфацикланов, содержащих как трех-, так и четырехкоординированный атом фосфора, их реакционная способность и особенности строения по данным рентгеноструктурного анализа. Особое внимание уделено редкому примеру кольчато-цепной галогенотропной таутомерии в ряду солей 1,2-тиафосфацикланов и родственных ему соединений.

Библиография — 107 ссылок.

Оглавление

I. Введение	884
II. 1,2-Тиафосфираны	885
III. 1,2-Тиафосфетаны	889
IV. 1,2-Тиафосфоланы и 1,2-тиафосфинаны	890
V. Кольчато-цепная таутомерия в ряду 1,2-тиафосфацикланов	896
VI. Структурные особенности 1,2-тиафосфацикланов	897
VII. Заключение	899

I. Введение

В последние годы наблюдается повышенный интерес к химии гетероциклических соединений, разработке путей синтеза и изучению свойств новых типов гетероциклов, что во многом определяется их практическим использованием, например, в агрохимии и фармацевтической химии. Это в полной мере относится и к фосфорсодержащим гетероциклическим соединениям. Следует отметить известную специфику реакционной способности фосфорсодержащих гетероциклических соединений по сравнению с их ациклическими аналогами, что проявляется в необычном строении (конформационном и стереохимическом) продуктов реакций. Циклические соеди-

нения фосфора часто привлекаются для изучения механизма химических превращений фосфорорганических соединений, кроме того, они эффективно используются как синтоны в органическом синтезе. Важную роль фосфорсодержащие гетероциклические соединения, в частности фосфаты, играют в биохимических процессах.

Из достаточно большого числа известных на сегодняшний день фосфорсодержащих гетероциклических соединений наиболее широко изучены насыщенные и ненасыщенные фосфацикланы¹ и полигетерофосфацикланы.^{2–6} Для синтеза 1,3,2-дигетерофосфацикланов в литературе предложены общие препаративные методы, основанные в большинстве случаев на взаимодействии хлорангидридов кислот фосфора с нуклеофильными реагентами (многоатомными спиртами, тиолами, аминами). Моногетерофосфацикланы представлены в литературе главным образом 1,2-оксафосфацикланами. Основные публикации по методам синтеза этих соединений относятся к 1960–1980 гг. 1,2-Оксафосфацикланы нашли широкое промышленное применение, в частности, в качестве негорючих гидравлических жидкостей и пластификаторов,^{7,8} присадок к смазочным маслам,⁹ ингибиторов горения,^{10,11} термостабилизаторов искусственных волокон^{12–14} и поверхностно-активных веществ¹⁵. Некоторые P,O-гетероциклические соединения используются в качестве синтонов при синтезе труднодоступных соединений.^{16–19}

1,2-Моногетерофосфацикланы, содержащие в цикле другие гетероатомы, например серу или азот, исследованы в значительно меньшей степени, что во многом связано с отсутствием удобных препаративных способов их получения. В то же время циклические P,S-содержащие системы представляют собой весьма перспективный класс фосфорорганических соединений. В частности, известно применение ряда P,S-гетероциклических соединений в качестве антиокислительных присадок к техническим маслам, полимерам

И.Л.Одинец. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник группы тиофосфорорганических соединений ИНЭОС РАН.

Телефон: (095)135–9356; e-mail: odinets@ineos.ac.ru

Область научных интересов: межфазный катализ, фосфорсодержащие гетероциклы, стереохимия, спонтанное разделение энантиомеров, фосфиновые лиганды и их комплексы с металлами.

Н.М.Виноградова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же группы. Телефон: (095)135–9356; e-mail: vinograd1@yandex.ru

Область научных интересов: синтез функционализированных гетерофосфацикланов, диастереомерные превращения, металлокомплексный катализ, внутримолекулярные циклизации полифункциональных фосфорорганических соединений.

Т.А.Мастрюкова. Член-корреспондент РАН, руководитель той же группы. Телефон: (095)135–6373

Область научных интересов: межфазный катализ, таутомерия, стереоизомерия, комплексообразование и физиологическая активность фосфорорганических соединений, ср-корреляционный анализ.

Дата поступления 11 марта 2003 г.

и агрохимикатам,^{20–22} а также в качестве сомономеров для получения полимеров с комплексообразующими свойствами²³ и лигандов для металлокомплексных катализаторов.²⁴ Циклические эфиры тиокислот фосфора широко используются в биохимических исследованиях и как сернистые аналоги нуклеотидов.^{25, 26} Некоторые насыщенные P,S-гетероциклические соединения, такие как 2,4-бис(4-метоксифенил)-1,3-дитиа-2,4-дифосфетан-2,4-дисульфид²⁷ (известный в настоящее время как реактив Лоусона, LR) и его аналоги, широко применяются в органическом синтезе в качестве мягких тиолирующих реагентов для карбонильных и фосфорильных соединений, а также в качестве реагентов для синтеза ненасыщенных 5- и 6-членных гетероциклических соединений, содержащих P,S-фрагмент.^{28, 29}

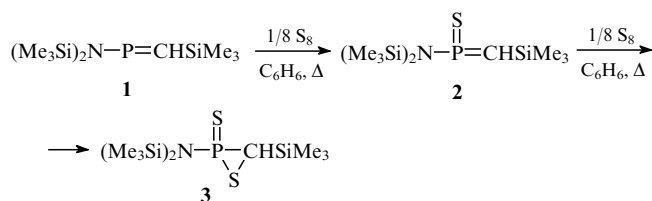
Хотя число публикаций, касающихся насыщенных 1,2-тиафосфацикланов, достаточно ограничено, нам представлялось целесообразным обобщить имеющиеся в литературе сведения по данному вопросу, учитывая несомненную перспективность подобных соединений. При этом мы уделили внимание как непосредственно синтетическим работам, так и структурным особенностям и таутомерии этого интересного, но все еще малоизученного класса гетероциклических соединений.

II. 1,2-Тиафосфираны

Трехчленные насыщенные P,S-гетероциклы — 1,2-тиафосфираны — стали доступными лишь после того, как были разработаны способы синтеза стабильных соединений двухкоординированного фосфора.

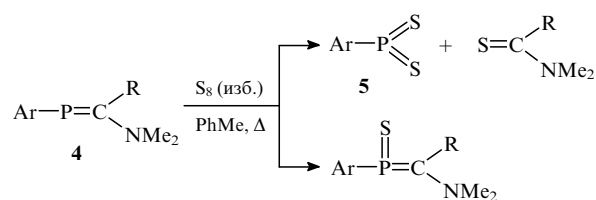
1. Синтез 1,2λ⁵-тиафосфиранов

Единственный известный к настоящему времени общий способ синтеза 2-тиоксо-1,2λ⁵-тиафосфиранов основан на присоединении элементарной серы к метилиденфосфинам. Впервые соединение с таким гетероциклом было получено Нике и Вильдбретом³⁰ исходя из [бис(триметилсилил)амино]-триметилсилилметилиден-σ²λ³-фосфина (**1**).



Данная реакция протекает в две стадии: при присоединении одного эквивалента серы с высоким выходом (90%) образуется σ³λ⁵-метилиден(тиоксо)фосфоран **2**, который взаимодействует со вторым эквивалентом серы по типу [1 + 2]-циклоприсоединения, давая 2-тиоксо-1,2λ⁵-тиафосфиран **3**. Последний в незначительном количестве образуется уже на первой стадии процесса в качестве побочного продукта. Введение в реакцию с метилиденфосфином **1** сразу двух эквивалентов серы позволяет получать целевой 2-тиоксо-1,2λ⁵-тиафосфиран **3** практически с количественным выходом.

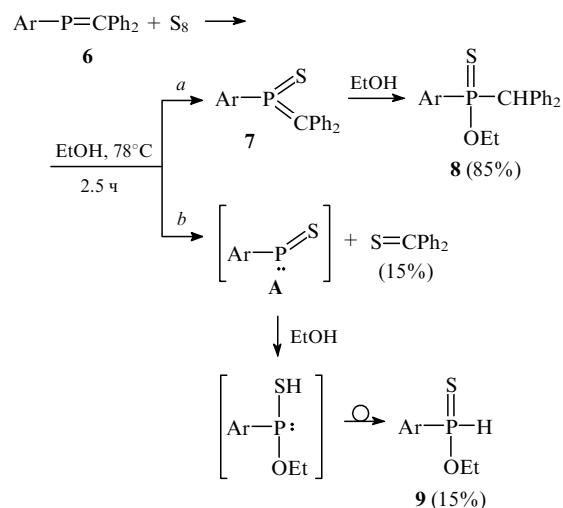
Следует отметить, что далеко не во всех случаях взаимодействие фосфаалкенов с серой приводит к стабильным σ³λ⁵-метилиден(тиоксо)фосфоранам — пятивалентным соединениям фосфора с координационным числом три. В частности, при реакции 2,4,6-три-*tert*-бутилфенил(диметиламино)метилиденфосфинов **4** с серой образуется метадитиофосфонат **5**,^{31, 32} который не димеризуется в соответствующий аналог реактива Лоусона из-за наличия объемной арильной группировки.



Ar = 2,4,6-Bu₃C₆H₂, R = H, Me.

Среди продуктов присоединения серы к 2,6-диметилфенил(дифенилметилиден)фосфину (**6**) в кипящем этаноле[†] тиафосфираны также не обнаружены, хотя в этом случае на первой стадии и образуется метилиден(тиоксо)фосфоран **7**.^{32, 33} Выделить фосфоран **7** из-за его крайней нестабильности не удалось, но его образование было подтверждено методами ЯМР и масс-спектрометрии, а также реакцией с этанолом, приводящей к 2,6-диметилфенил(дифенилметил)-(O-этил)тиофосфинату **8** (схема 1, путь *a*, атака по неподеленной электронной паре атома фосфора).³² Параллельно с реакцией присоединения одного эквивалента серы с образованием фосфорана **7** (путь *a*) происходит расщепление кратной связи P=C в исходном метилиденфосфине (путь *b*), поскольку энергии этих реакций близки. В результате такого расщепления образуются тиобензофенон (15%), а после присоединения этанола к нестабильному интермедиату **A**, тиогидрофосфорильный продукт **9** (15%).

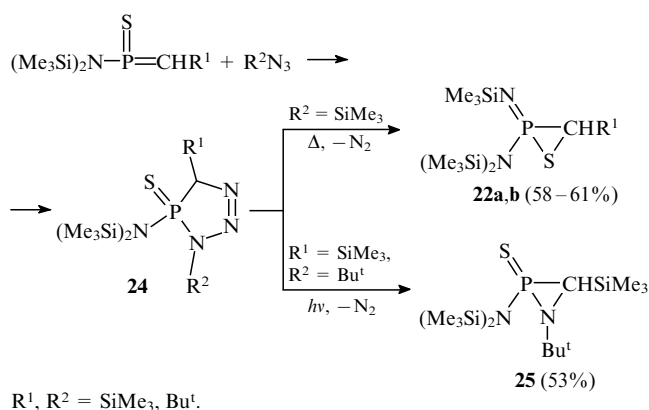
Схема 1



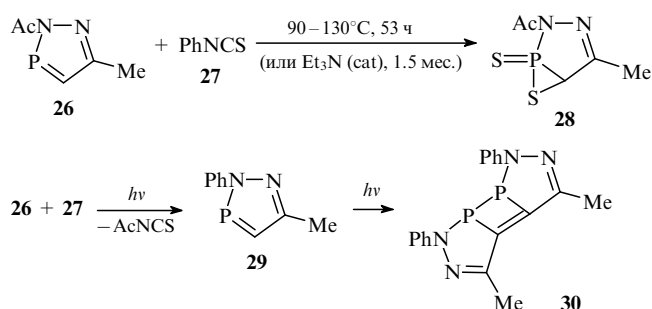
Ar = 2,6-Me₂C₆H₃.

Однако при проведении этой реакции в бензоле удалось получить желаемый продукт присоединения двух атомов серы — 2-тиоксо-1,2λ⁵-тиафосфиран **10**. Максимальный выход продукта **10** (34%) получен при кипячении метилиденфосфина **6** с 5.7 экв. серы в бензоле в течение 3 ч.³² При использовании меньшего количества серы образуется смесь метилиден(тиоксо)фосфорана **7** и исходного метилиденфосфина **6**, в которой 1,2λ⁵-тиафосфиран **10** присутствует лишь в следовых количествах. Повышение температуры до 90–100°C (запаянная ампула) приводит к образованию аналога реактива Лоусона **11** — продукта димеризации арилметадитиофосфоната **12**, а длительное нагревание реакционной смеси в таких условиях — к смеси одиннадцати неидентифицированных фосфорсодержащих продуктов.

[†] При комнатной температуре 2,6-диметилфенил(метилиден)фосфин не реагирует с серой ни в EtOH, ни в бензоле.³²

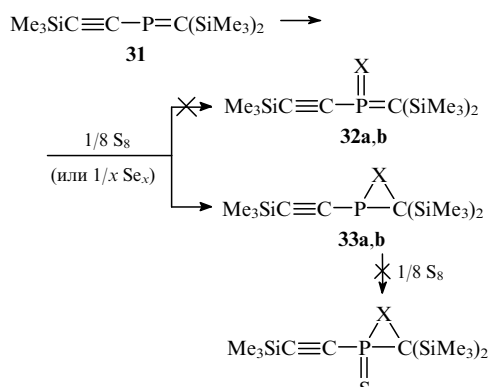


В ходе необычного взаимодействия 2-ацетил-5-метил-1,2,3-дизафосфола (**26**) с фенилизотиоцианатом (**27**) образуется конденсированный 2-тиоксо-1,2λ⁵-тиафосфиран **28**.⁴¹ Последний можно получать либо длительным нагреванием эквимольной смеси реагентов, либо в присутствии каталитического количества триэтиламина. Изменение условий реакции (УФ-облучение) приводит к изменению ее направления: ацетильная группа при атоме N(2) исходного фосфола замещается на фенильную группу фенилизотиоцианата с образованием продукта **29**, который частично димеризуется в процессе реакции, давая соединение **30**.

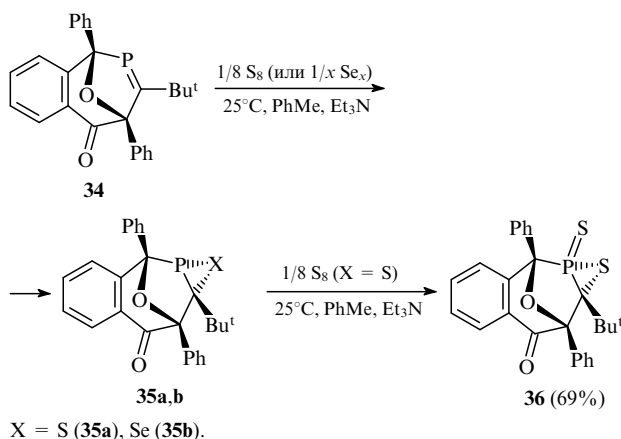


2. Синтез 1,2λ³-тиафосфиранов

Как отмечалось выше, присоединение одного эквивалента серы к метилиденфосфину обычно приводит не к тиафосфирану, а к метилиден(тиоксо)фосфору или к их смеси с преобладанием последнего. Тем не менее известны исключения из этого правила. Так, взаимодействие этинилфосфалкена **31** с серой и селеном приводит не к метилиден(тиоксо)- (**32a**) и метилиден(селеноксо)фосфорам (**32b**), а протекает по схеме [2 + 1]-циклоприсоединения с образованием 1,2λ³-тиа- (**33a**) и 1,2λ³-селенафосфиранов (**33b**),⁴² причем последние не реагируют со вторым эквивалентом серы.

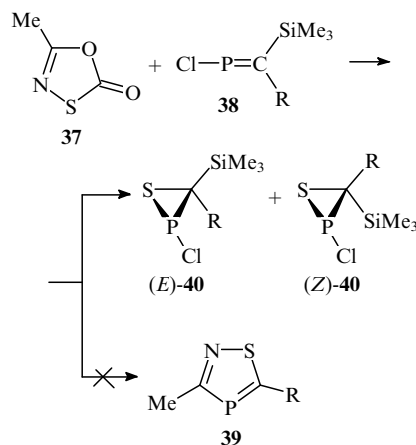


Аналогично, при взаимодействии трициклического фосфаалкена **34** с серой (или селеном)⁴³ атом серы (или селена) стереоселективно присоединяется по связи $\text{P}=\text{C}$ с образованием тетрациклического λ³-тиафосфирана (**35a**) (или λ³-селенафосфирана (**35b**)), в котором атом серы (селена) находится в *trans*-положении относительно мостикового атома кислорода. Однако в этом случае обработка серо-содержащего λ³-тиафосфирана вторым эквивалентом серы в тех же условиях легко приводит к соответствующему 2-тиоксопроизводному **36**.



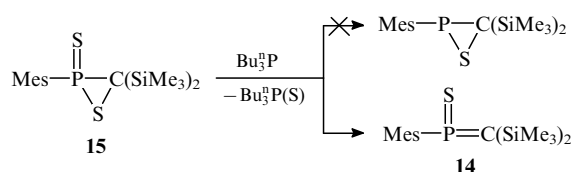
Отметим, что использование основания (Et_3N) позволяет осуществлять данную реакцию в очень мягких условиях.

При взаимодействии 5-метил-1,3,4-оксадиазол-2-она (**37**) с *P*-хлорметилиденфосфинами **38** вместо ожидаемых тиазифосфолонов **39** была получена смесь *E*- и *Z*-изомеров 2-хлор-1,2λ³-тиафосфиранов **40** (отметим, что реакция 5-арилзамещенного оксадиазола с фосфинами **38** приводит к соответствующему тиазифосфолу).⁴⁴

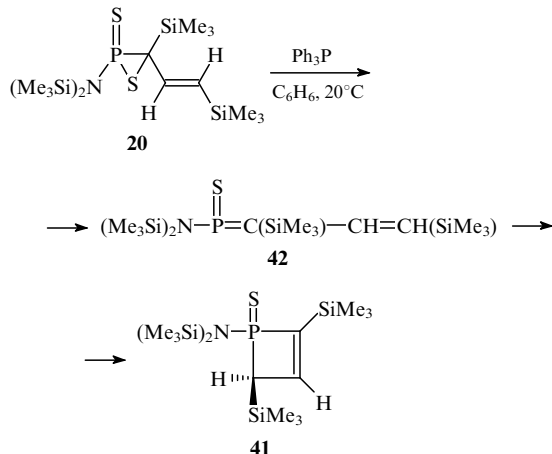


$\text{R} = \text{Ph}$ (общий выход 32%, *E* : *Z* = 75 : 25), SiMe_3 (22%).

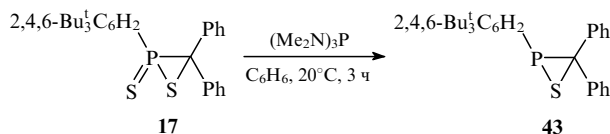
Исходя из общих соображений, возможным подходом к синтезу 1,2λ³-тиафосфиранов могло бы стать десульфирование соответствующих 2-тиоксо-1,2λ⁵-тиафосфиранов. Однако при действии на 2-метил-3,3-бис(триметилсилил)-2-тиоксо-1,2λ⁵-тиафосфиран (**15**) трибутилфосфина образуется не ожидаемый λ³-тиафосфиран, а соответствующий метилиден(тиоксо)фосфоран **14**.^{34, 35}



При десульфировании 2-тиоксо-1,2λ⁵-тиафосфирана **20**, синтезированного из 1-фосфадиена **21** (см. выше), трифенилфосфином образуется фосфациклобутен **41**,³⁹ представляющий собой продукт внутримолекулярной циклизации по C=C- и P=C-связям промежуточного метилден(тиоксо)фосфорана **42**. Образование последнего в процессе реакции подтверждено методом спектроскопии ЯМР ³¹P.

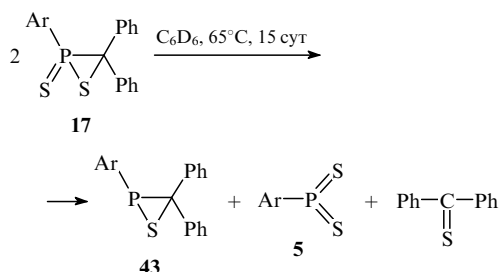


Вместе с тем 2-тиоксо-2-(2,4,6-три-*мет*-бутилфенил)-3,3-дифенил-1,2λ⁵-тиафосфиран (**17**) гладко десульфируется в соответствующий 1,2λ⁵-тиафосфиран **43**.^{36, 37} В качестве десульфировующих агентов использовали различные фосфины, из которых наиболее эффективным оказался трис(диметиламино)фосфин.



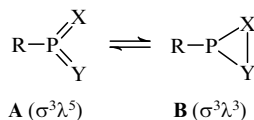
По предположению авторов работы³⁷, различие в результатах реакции десульфирования различных 2-тиоксо-1,2λ⁵-тиафосфиранов указывает на то, что реакция десульфирования, приводящая к 1,2λ⁵-тиафосфирану,^{36, 37} подчиняется кинетическому контролю, тогда как реакция, протекающая с образованием более стабильного метилден(тиоксо)фосфорана,^{34, 35} — термодинамическому.

Следует отметить, что триарилзамещенный 2-тиоксо-2λ⁵-тиафосфиран **17** нестабилен и распадается в дейтерированном бензоле с образованием арилметадитиофосфоната **5**, тиобензофенона и соответствующего λ³-тиафосфирана **43**.³⁶



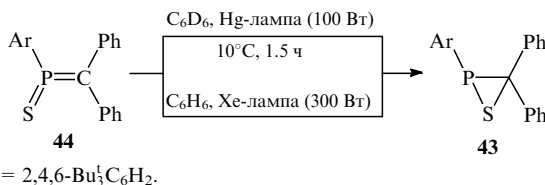
Ar = 2,4,6-Bu₃C₆H₂.

Особый интерес к 1,2λ³-тиафосфиранам во многом связан с существованием валентной изомерии между σ³λ⁵-фосфоранами (**A**) и σ³λ³-фосфоранами (**B**).



Так, ранее было описано термическое превращение метилден(имино)фосфорана Pr₂NP(=CHBu^t)(=NBu^t) (< 110°C) и диметилденфосфорана (Me₃Si)₂NP(=CHSiMe₃)₂ (190°C) в соответствующие азафосфиран⁴⁵ и фосфиран,⁴⁶ а также обратный переход диазафосфиранов (R = Pr₂N, Bu₂N; X = Y = NBu^t; 50°C) в дииминофосфоран;⁴⁷ термическая или фотоиндуцируемая изомеризация стерически затрудненного дифосфен-*P*-сульфида (R = 2,4,6-Bu₃C₆H₂; X = S, Y = 2,4,6-Bu₃C₆H₂) в λ³σ³-тиадифосфиран.^{48, 49}

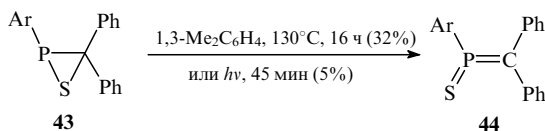
Впервые оба валентных изомера A(σ³λ⁵) и B(σ³λ³) в индивидуальном состоянии были получены Йошифуджи и сотр.,^{36, 37} которые подробно изучили взаимные превращения 2,4,6-три-*мет*-бутилфенил(дифенилметилден)(тиоксо)фосфорана (**44**) и соответствующего 1,2λ³-тиафосфирана **43**. Найдено, что при облучении фосфорана **44** ртутной³⁶ или ксеноновой³⁷ лампой в качестве основного продукта реакции образуется λ³-тиафосфиран **43**.



Выход соединения **43** при облучении Hg-лампой после флеш-хроматографии и перекристаллизации составил 35%, а при облучении Xe-лампой — 86%.

Термический переход линейной формы **44** в циклическую **43** для такого типа σ³λ⁵-фосфоранов не наблюдается. Так, при кипячении метилден(тиоксо)фосфорана **44** в толуоле в течение 6 дней не удалось обнаружить даже следов циклического изомера **43**.^{36, 37} Напротив, обратный переход λ³-тиафосфирана **43** в метилден(тиоксо)фосфоран **44** происходит в результате термического воздействия.

Исследование температурного и временного режима этого перехода показало, что максимальный выход фосфоранов **44** (32%) достигается при 16-часовом кипячении раствора λ³-тиафосфирана **43** в *m*-ксилоле в темноте. Более длительное нагревание соединения **43** в этих условиях приводит к разложению образующегося метилден(тиоксо)фосфорана **44**. Снижение температуры реакции до 100°C при одновременном увеличении продолжительности нагревания (7 дней) не дало положительного результата: выход линейного изомера **44** составил лишь 10%. При облучении λ³-тиафосфирана **43** ртутной лампой метилден(тиоксо)фосфоран **44** образуется с выходом 5% или в следовых количествах в смеси с другими неидентифицированными продуктами.



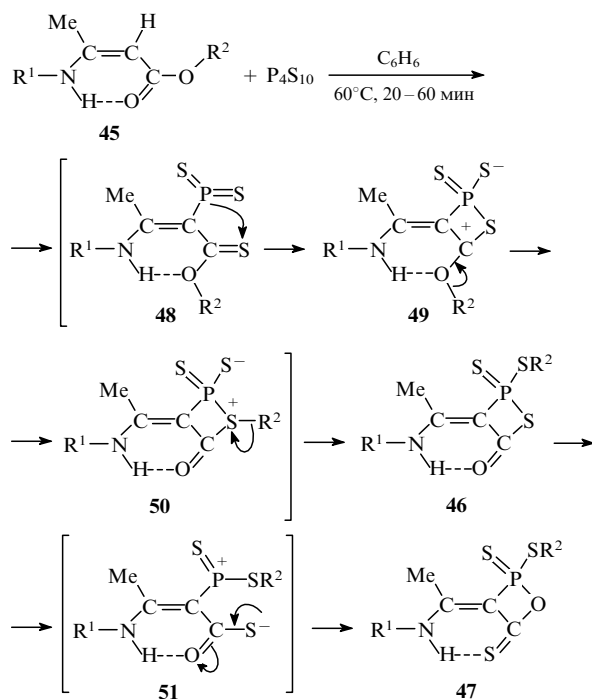
Ar = 2,4,6-Bu₃C₆H₂.

Таким образом, в случае метилден(тиоксо)фосфоранов превращение линейной формы в циклическую возможно только в результате облучения, тогда как обратный переход происходит как при термическом, так и при фотохимическом воздействии, хотя в последнем случае в значительно меньшей степени.

III. 1,2-Тиафосфетаны

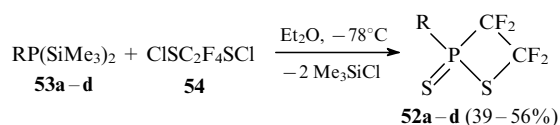
Число публикаций, посвященных синтезу четырехчленных 1,2-тиафосфацикланов — 1,2-тиафосфетанов, весьма ограничено, причем все известные методы дают возможность получать исключительно 2-тиоксо-1,2λ⁵-производные.

Так, показано,⁵⁰ что при реакции эфиров алкиламинокарбонной кислоты **45** с P₄S₁₀ образуются 2-тиоксо-1,2-тиафосфетан-4-оны **46**. Последние, однако, при дальнейшем нагревании в бензоле (время реакции больше 30 мин) или при хроматографической очистке на силикагеле самопроизвольно перегруппировываются в изомерные оксафосфетаны **47**. Авторы предлагают возможный механизм реакции, включающий присоединение фрагмента PS₂ и замену карбонильного атома кислорода на серу (интермедиат **48**), электрофильную атаку атомом фосфора PS₂-группы тиокарбонильного атома серы с замыканием P,S-гетероцикла **49** и ряд последовательных перегруппировок, приводящих к миграции алкильного радикала от атома кислорода к атому серы (интермедиаты **50**, **51**). Учитывая, что по данным ИК-спектроскопии (с использованием дейтеробомбы) внутримолекулярная водородная связь, стабилизирующая образующиеся изомерные гетероциклы, оказалась существенно прочнее в тиокарбонильном продукте **47**, высказано предположение, что тиафосфетан **46** представляет собой продукт кинетического, а изомерный оксафосфетан **47** — продукт термодинамического контроля реакции. Отметим, что данный метод нельзя отнести к препаративным, поскольку выход продуктов составляет всего лишь 1–4%.

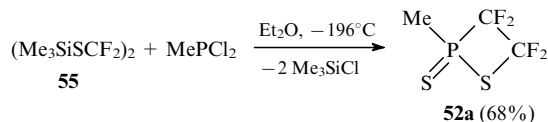


R¹ = Me, Prⁿ; R² = Me, Et.

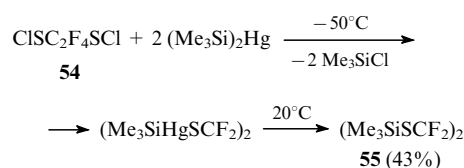
В работе⁵¹ описаны два способа получения тетрафтор-1,2-тиафосфетанов **52**.⁵¹ В первом случае использована реакция [бис(триметилсилил)]фосфинов **53** с 1,1,2,2-тетрафторэтан-1,2-биссульфенилхлоридом (**54**), часто применяемым для получения частично фторированных гетероциклов,^{52–54} а во втором — взаимодействие метилдихлорфосфина с 4,4,5,5-тетрафтор-2,2,7,7-тетраметил-3,6-дитиа-2,7-дисилаоктаном (**55**).



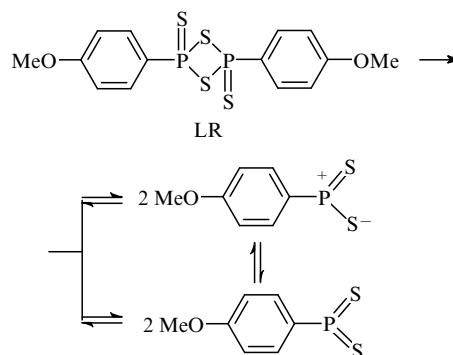
R = Me (**a**), Bu^t (**b**), Ph (**c**), 2,4,6-Bu^t₃C₆H₂ (**d**).



Вторая реакция протекает чрезвычайно легко при низкой температуре и приводит к целевому гетероциклу **52a** с выходом 68%, но поскольку фторирующий реагент **55**, использованный в этой реакции, получали непосредственно из 1,1,2,2-тетрафторэтан-1,2-биссульфенилхлорида (**54**),⁵¹ то суммарный выход перфторированного гетероцикла **52a**, синтезированного вторым способом, несколько ниже.

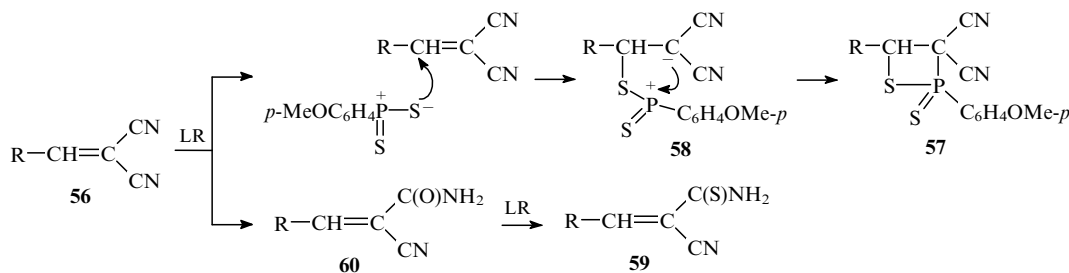


Выше уже говорилось о применении реактива Лоусона для получения непредельных 5- и 6-членных P,S-гетероциклов. В основе этих реакций лежит взаимодействие LR с алкенами,²⁰ простейшими 1,3-диенами^{55–58} и α,β-ненасыщенными кетонами.^{27,59} Полагают, что способность LR вступать в реакции циклоприсоединения с различными типами кратных связей связана с тем, что в растворе^{60,61} или при повышенной температуре^{28,31} (а все указанные выше реакции протекают в достаточно жестких условиях) он существует в равновесии с метадитиофосфонатом.^{31,32,62} Последний часто называют дипольным дитиофосфоний-илидом, так как его реакционная способность близка к реакционной способности реактива Виттига.



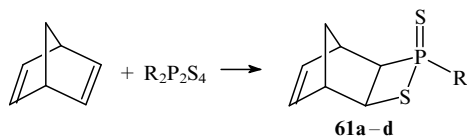
Авторы работы⁶³ исследовали присоединение реактива Лоусона к двойной связи дицианометилденных соединений **56** с целью получения 2-тиоксо-1,2-тиафосфетанов **57**. Это первый пример использования LR для таких целей. Предполагаемый механизм реакции включает нуклеофильную атаку мономерным фрагментом LR sp²-атома углерода с образованием интермедиата **58**, претерпевающего внутримолекулярную циклизацию (схема 2). Параллельно в этой реакции образуются ненасыщенные тиамиды **59** (за счет частичного гидролиза в условиях реакции одной цианогруппы в соединении **56** и последующей замены атома кислорода в соединении **60** на серу под действием LR), причем в случае бензилиденмалондинитрила (**56**, R = Ph) последнее направление реакции является единственным (см. схему 2).

Схема 2



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OH-}o$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p$, 2-тиенил.

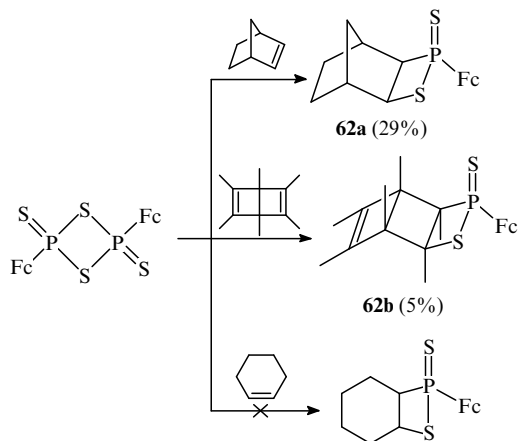
В работе ⁵⁸ предложен эффективный прямой синтез конденсированных 2-тиоксо-1,2-тиафосфетанов, основанный на присоединении дитиафосфетандисульфидов $\text{R}_2\text{P}_2\text{S}_4$ к стерически затрудненным алкенам. Так, в результате экзо-[2+2]-циклоприсоединения $\text{R}_2\text{P}_2\text{S}_4$ по кратной связи норборнадиена (NBD) получен ряд стабильных трициклических 2-тиоксо-1,2-тиафосфетанов **61**.



$\text{R} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ (**a**), $3\text{-Bu}^t\text{-4-OBu}^t\text{C}_6\text{H}_3$ (**b**), $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4) \equiv \text{Fc}$ (**c**), $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Me})$ (**d**).

Скорость данной реакции во многом определяется растворимостью исходного дитиадифосфетана. Так, бис(метилферроценил)дитиадифосфетан $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Me})]_2\text{P}_2\text{S}_4$ реагирует с NBD при комнатной температуре в течение 14 ч с практически количественным образованием [2+2]-аддукта **61d** (CDCl_3 , ЯМР-эксперимент). Ферроценильное производное **61c** получено в результате нагревания смеси реагентов без растворителя при 80°C в течение 16 ч (выход продукта 69%). Взаимодействие бис(3-*tert*-бутил-4-*tert*-бутоксифенил)дитиадифосфетана и собственно реактива Лоусона с NBD приводит к целевым трициклическим соединениям **61b** и **61a** с выходами 44 и 13% соответственно.

На примере $\text{Fc}_2\text{P}_2\text{S}_4$ была предпринята попытка оценить границы применимости предложенного метода. Было изучено циклоприсоединение $\text{Fc}_2\text{P}_2\text{S}_4$ к циклогексену, норборнену и гексаметилабицикло[2.2.0]гекса-2,5-диену.⁵⁸ Поскольку циклогексен не вступает в реакцию с $\text{Fc}_2\text{P}_2\text{S}_4$, авторы предположили, что лишь пространственно напряженные алкены могут реагировать по схеме циклоприсоединения в таких мягких условиях, давая продукты типа **62**.

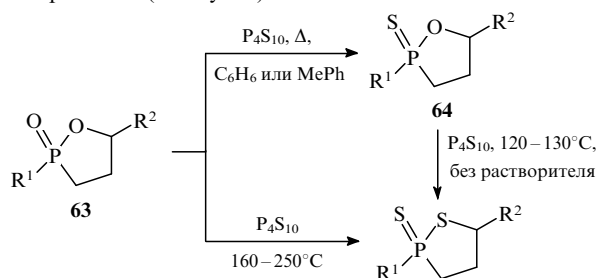


В заключение отметим, что основными методами получения 1,2-тиафосфетанов, за исключением перфторирован-

ных циклов, являются присоединение пентасульфида фосфора и реактива Лоусона к различным непредельным субстратам.

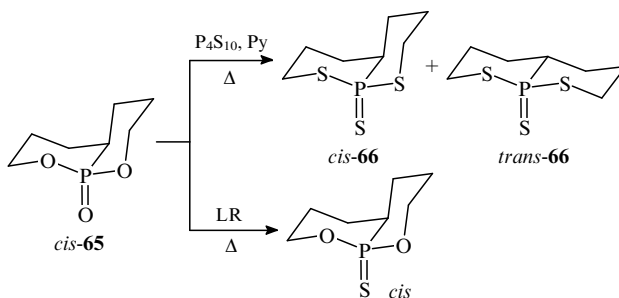
IV. 1,2-Тиафосфоланы и 1,2-тиафосфинаны

Первые представители класса 5- и 6-членных насыщенных 1,2-тиафосфацикланов были получены в результате исчерпывающей замены атомов кислорода на серу в достаточно хорошо известных 2-оксо-1,2-оксафосфацикланах.^{24, 64, 65} Такая замена происходит при действии на соединения-предшественники, например на 2-оксо-1,2-оксафосфоланы **63**, избытка пентасульфида фосфора в жестких условиях (при $160\text{--}250^\circ\text{C}$). В более мягких условиях (кипение в бензоле⁶⁴ или толуоле^{24, 65}) замещается лишь фосфорильный атом кислорода, в результате чего образуются 2-тиоксо-1,2-оксафосфоланы **64**. Их выходы колеблются от 17 до 58% в зависимости от заместителя R^1 у атома фосфора. По данным⁶⁴ промежуточные 2-тиоксо-1,2-оксафосфоланы **64** термически стабильны, в частности, при перегонке ($80\text{--}130^\circ\text{C}$) они не подвергаются тион-тиольной перегруппировке, приводящей к миграции атома серы в цикл. Для замены атома кислорода в оксафосфолановом цикле на атом серы необходимо нагревание соединений **64** с P_4S_{10} при $120\text{--}130^\circ\text{C}$ (без растворителя — 2 ч,⁶⁴ в хлорбензоле — 6 ч⁶⁵) либо в автоклаве при 250°C (в толуоле).²⁴



$\text{R}^1 = \text{Me, Et, Ph}$; $\text{R}^2 = \text{H, Me}$.

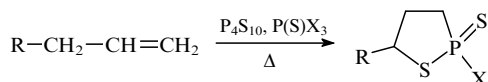
Впоследствии Кремер и соавт.,⁶⁶ используя данную методику, осуществили исчерпывающую замену атомов кислорода на серу в обоих смежных 1,2-оксафосфолановых циклах *cis*-изомера 2,10-диоксафосфабицикло[4.4.0]декан-1-оксида **65** (P_4S_{10} , пиридин, кипячение).



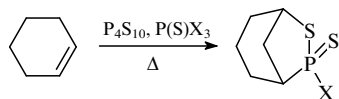
Было найдено, что в процессе реакции стереохимия исходного бицикла может измениться; соответствующее тритиопроизводное **66** получено в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 1.6 : 1. Более мягкий тиилирующий агент LR позволяет осуществить частичную замену атомов кислорода на серу в субстрате **65**, при этом пространственное строение исходного *цис*-изомера сохраняется.

В литературе описано большое число методов получения разнообразных 5- и 6-членных 2-оксо-1,2-оксафосфациклов. Очевидно, что на основе многих из них при использовании пентасульфида фосфора можно синтезировать соответствующие 2-тиоксо-1,2-тиапроизводные.

Принципиально иной способ получения 2-тиоксо-1,2-тиафосфоланов предложен Уингом.^{21,67} Он основан на непосредственном взаимодействии в жестких условиях (автоклав, 150–200°C, 10–18 ч) смеси ненасыщенного углеводорода, пентасульфида фосфора и тиогалогенида фосфора. При использовании в качестве исходных соединений циклических алкенов (например, циклогексена) образуются бициклические соединения, один из циклов которых представляет собой 1,2-тиафосфолановый фрагмент. Продукты этих реакций используют в качестве антиокислительных добавок к смазочным маслам, полимерам и агрохимикатам.

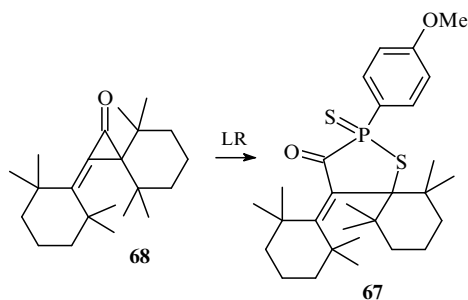


R = H, Me, Et; X = Cl, Br.



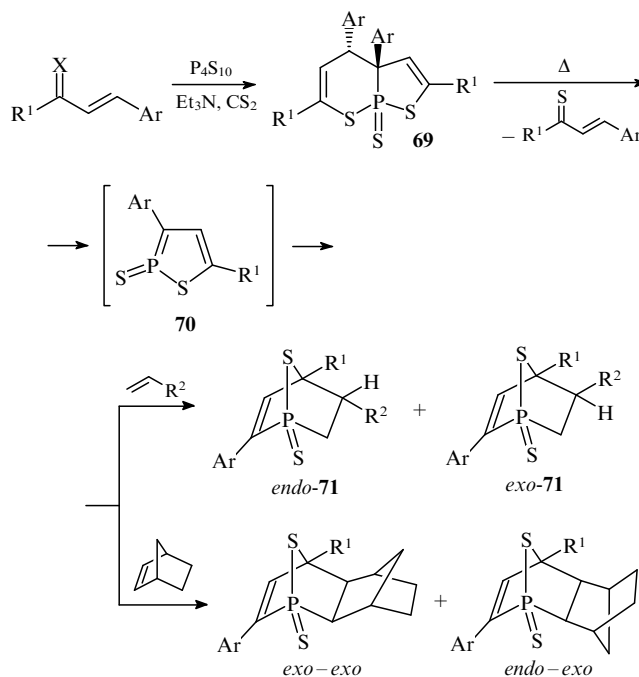
X = Cl, Br.

Сопряженные замещенные в цикле 2-тиоксо-1,2-тиафосфоланы **67** получены при взаимодействии реактива Лоусона с пространственно загруженным циклогексиденциклопропаном **68**.⁶⁸ Формально такую реакцию можно рассматривать как внедрение мономерного фрагмента LR (дитиофосфонийлида) по напряженной C–C-связи исходного циклопропанона.



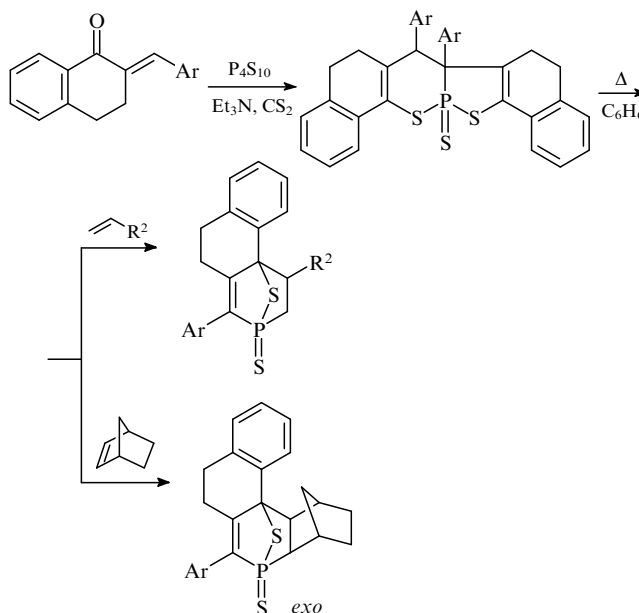
В качестве предшественников другого типа конденсированных 2-тиоксо-1,2-тиафосфоланов следует упомянуть 2,9-дитиа-1-тиоксофосфабицикло[4.3.0]нона-3,7-диены **69**, образующиеся при реакции α,β -ненасыщенных кетонов с P_4S_{10} в присутствии Et_3N .^{69–71} Термолиз таких соединений в бензоле протекает с генерированием 2-тиоксо-1,2-тиафосфолов **70**, которые выступают как циклические гетеродиены в реакциях [4+2]-циклоприсоединения с акрилонитрилом,^{69,70} стиролом,⁷⁰ бутилвиниловым эфиром⁷⁰ и норборненом.⁷⁰ Продукты циклоприсоединения получены в большинстве случаев в виде смеси *экзо*- и *эндо*-изомеров **71** или *экзо-экзо*- и *эндо-экзо*-изомеров (в случае норборнена), обычно с преобладанием *эндо*-изомера (при $R^2 = CN, Ph$) и *экзо-экзо*-изомера в случае норборненового производного. Для отнесения конфигурации были использованы методы ЯМР^{69,70} и

РСА.⁷¹ Для бутоксизамещенных поликарбоциклов определить геометрию молекулы не удалось.



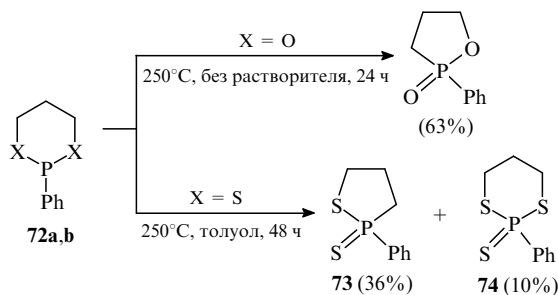
X = O, S; Ar = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-MeOC₆H₄; R¹ = Bu^t, Ph, 4-ClC₆H₄, 4-MeOC₆H₄; R² = CN, Ph, OBu.

В качестве α,β -ненасыщенного кетона можно использовать также (*E*)-арилметилен-1,2,3,4-тетрагидронафталин-1-он.⁷⁰



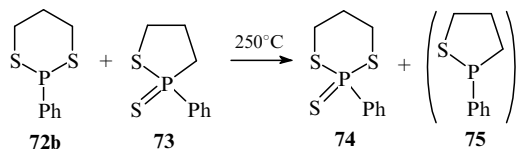
Ar = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-MeOC₆H₄.

Ряд схем может быть общим для получения как 1,2-оксафосфациклов, так и их 1,2-тиааналогов. Так, для 1,3,2λ³-дигетерофосфациклов **72** (X = O, S) характерна внутримолекулярная термическая изомеризация по типу перегруппировки Арбузова, протекающая с сужением цикла.^{24,63} При этом более легко и с большими выходами реакция протекает в случае соответствующих кислородных производных.

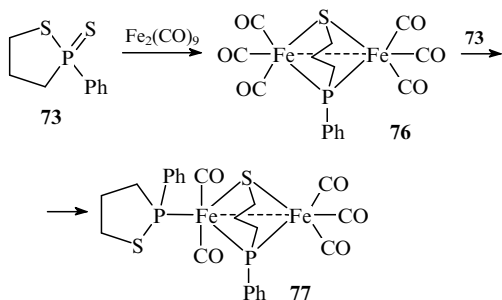


X = O (**72a**), S (**72b**).

В случае 1,3,2λ³-дифосфинана **72b** (X = S) параллельно с 2-тиоксо-1,2-тиафосфаном (**73**) образуется 2-тиоксо-1,3,2-дифосфинан (**74**) — продукт присоединения серы к исходному субстрату, что авторы объясняют возможным взаимодействием 1,3,2λ³-дифосфинана **72b** с 2-тиоксо-1,2λ⁵-тиафосфаном **73** в жестких условиях проведения реакции.

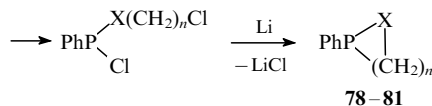
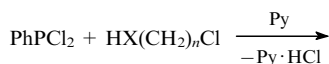


Однако второй продукт этой реакции — 2-фенил-1,2λ³-тиафосфан (**75**) — при этом выделен не был, и авторам не удалось обнаружить его спектральными методами. Тем не менее такой P(III)-гетероцикл в виде лиганда, связанного с атомом железа, был получен при взаимодействии 2-тиоксо-1,2λ⁵-тиафосфана **73** с Fe₂(CO)₉. Реакция проходит в две стадии. Первоначально образуется комплекс **76** с мостиковыми Fe—S—Fe- и Fe—P—Fe-связями, который затем взаимодействует со второй молекулой 1,2λ⁵-тиафосфана **73**. В результате селективного восстановления P=S-группы в соединении **73** образуется комплекс **77** с 1,2-тиафосфановым лигандом.⁷²



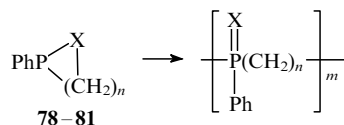
Следует подчеркнуть, что упомянутые выше методы синтеза 5- и 6-членных 1,2-тиафосфациклов с использованием пентасульфида фосфора ограничены возможностью получения продуктов только с тиофосфорильной группой.

Другой общий метод образования 1,2-гетерофосфациклов предложен Кобаяши и сотр.^{23, 73} для получения P,O- и P,S-гетероциклов **78–81** с трехвалентным атомом фосфора. Этот способ включает синтез хлорангидридов *O*- или *S*-(ω-хлоралкил)фенилфосфонистой кислоты и их последующую внутримолекулярную циклизацию, протекающую под действием металлического лития.



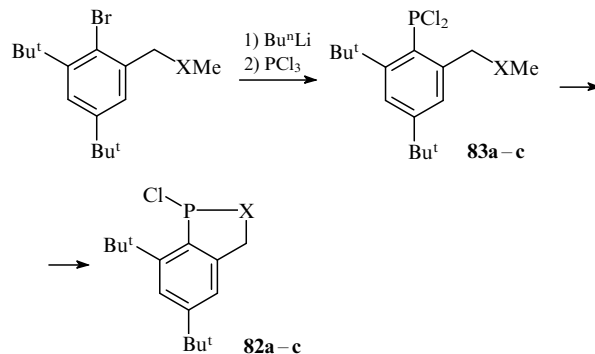
Соединение	X	n	Выход, %
78	O	3	37
79	O	4	18
80	S	3	10
81	S	4	5

Независимо от природы атома X 1,2-гетерофосфоланы (n = 3) образуются с более высоким выходом, чем 1,2-гетерофосфинаны (n = 4), причем в каждом классе соединений выходы кислородных производных выше, чем тиапроизводных. Хотя в целом выходы как 1,2λ³-оксафосфациклов **78**, **79**, так и 1,2λ³-тиафосфациклов **80**, **81** в этой реакции невелики, однако в препаративном отношении она достаточно проста. Соединения **78–81** были использованы в качестве мономеров в реакции полимеризации.^{23, 74} Полимеризация идет либо под действием катионных инициаторов, либо при нагревании и сопровождается раскрытием цикла.



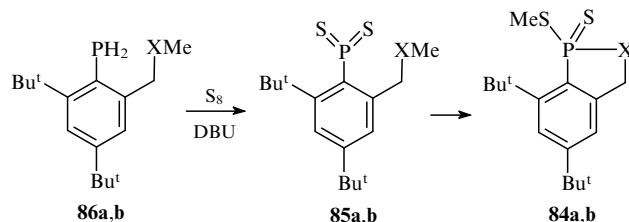
Образующиеся поли(фосфиноксиды) и поли(фосфинсульфиды) обладают хорошими хелатирующими свойствами, в том числе высокой экстракционной способностью по отношению к ионам некоторых тяжелых металлов.²³ Катионы Pd²⁺ и Hg²⁺ количественно экстрагируются поли(фосфинсульфидами) из растворов в широком диапазоне pH, ионы Cu²⁺ экстрагируются более эффективно в слабощелочной среде, причем хелатирующая способность поли(фосфинсульфидов) выше, чем соответствующих поли(фосфиноксидов) для ионов Pd²⁺ и Cu²⁺, сопоставима для ионов Hg²⁺ и существенно ниже для уранил-ионов UO₂²⁺.

Конденсированные 2-хлор-1,2λ³-гетерофосфоланы **82a–c** (X = O, S, Se) образуются при внутримолекулярной циклизации 2,4-ди-*mpem*-бутил-6-(метилгетерометил)фенилди-хлорфосфинов **83a–c**.⁷⁵ Следует отметить, что легкость образования таких гетероциклических соединений уменьшается в ряду Se > O >> S.



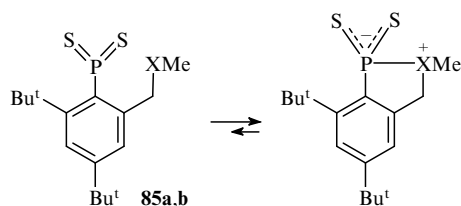
Соединение	X	Условия циклизации	
		T, °C	t, ч
82a	O	25	10
82b	S	25	144
		66	3
82c	Se	<0	—

2-Тиоксо-1,2λ⁵-аналоги таких конденсированных гетероциклов (соединения **84a,b**) были получены в результате внутримолекулярной перегруппировки σ³λ⁵-метадитиофосфонатов **85a,b**, полученных присоединением серы в присутствии 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена к соответствующим первичным фосфинам **86a,b**.[‡]



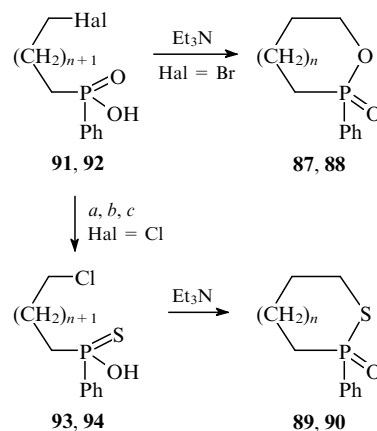
X = S (a), Se (b).

И в этом случае скорость циклизации метилселенометилзамещенного производного **85b** оказалась намного выше, чем его сернистого аналога **85a**. То же относится и к образованию соединений **85a,b**. Так, реакция фосфина **86b** с серой идет при комнатной температуре в течение 1 сут и приводит к 2-тиоксо-1,2-селенафосфолану **84b** практически с количественным выходом, причем образование дитиоксофосфорана **85b** из-за его быстрой циклизации было зафиксировано лишь спектрально. При получении соответствующего 1,2λ⁵-тиафосфолана **84a** промежуточно образующийся стабильный метадитиофосфонат **85a** был выделен в индивидуальном состоянии, а его циклизация протекала либо при нагревании раствора в толуоле в запаянной ампуле в течение 1 ч, либо при нагревании без растворителя в течение 1 мин при 180°C (выше температуры плавления, составляющей 171–173°C). Поскольку химические сдвиги в спектрах ЯМР ³¹P метадитиофосфонатов **85** (δ_P = 159.9 м.д. (X = Se) и 161.8 м.д. (X = S) в CDCl₃) значительно смещены в сильное поле по сравнению с сигналом для 2,4,6-три-*tert*-бутилфенильного аналога 2,4,6-Bu₃C₆H₂PS₂ (δ_P = 298.2 м.д. в CDCl₃), авторы высказали предположение о существовании сильного взаимодействия между атомами фосфора и халькогена метил(селено)метильного заместителя, как показано ниже.



Для получения 2-оксо-1,2λ⁵-окса- (**87, 88**) или 2-оксо-1,2λ⁵-тиафосфацикланов (**89, 90**) можно использовать внутримолекулярное алкилирование ω-хлоралкилфосфиновых (**91, 92**) и тиофосфиновых (**93, 94**) кислот, протекающее в присутствии триэтиламина.^{76,77} Побочные продукты при такой циклизации практически не образуются, кинетическое уравнение реакции имеет примерно первый порядок. И в этом случае пятичленные гетероциклические продукты образуются быстрее шестичленных аналогов: соотношение констант скоростей образования 5- и 6-членных гетероциклов (k⁵:k⁶) составляет 4.3 (для фосфинат-аниона) и 30 (для тиофосфинат-аниона). Отметим, что хотя циклизация тиофосфиновых кислот протекает в мягких условиях и 2-оксо-1,2-тиафосфациклары **89, 90** образуются с достаточно высокими выходами (85–90%), сами исходные тиокислоты **93, 94**

были получены из соответствующих фосфорильных аналогов **91, 92** с низким выходом и степенью чистоты лишь 90–95% путем многостадийного синтеза, осложненного многочисленными побочными реакциями.

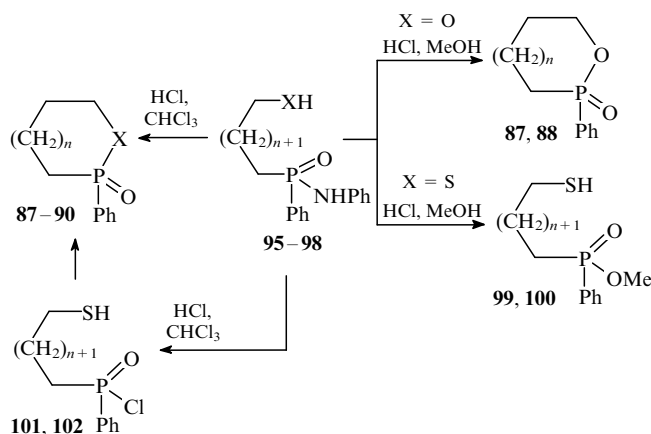


Hal = Cl, Br; n = 0 (**87, 89, 91, 93**), 1 (**88, 90, 92, 94**);

a — (COCl)₂; b — P₄S₁₀, HCONMe₂ (кат.), диоксан, кипячение;

c — H₂O, ацетон.

Харджером и соавт.^{78,79} проведено сравнительное исследование кислотно катализируемой циклизации анилидов ω-гидрокси- (**95, 96**)⁷⁸ и ω-меркаптоалкилфенилфосфиновой (**97, 98**) кислот.⁷⁹ В этом случае наблюдалось резкое различие в реакционной способности HS- и HO-групп. Так, оксафосфоланы (**87**) и оксафосфинаны (**88**) легко образуются как в метаноле, так и в хлороформе (k⁵:k⁶ = 70 (в CHCl₃) и 50 (в MeOH), время циклизации при 20°C анилида **95** равно 1 мин, а анилида **96** — 15 мин). В то же время анилиды **97, 98** в MeOH превращаются в соответствующие эфиры **99, 100** благодаря нуклеофильному замещению остатка анилина на метоксигруппу. В CHCl₃ в присутствии газообразного HCl происходит циклизация анилидов **97, 98** с образованием 1,2-тиафосфолана **89** (выход ~75%) и 1,2-тиафосфинана **90** (выход ~2%). Отметим, что такая циклизация идет через промежуточное образование хлорангидридов фосфиновой кислоты **101, 102**, наличие которых в реакционных смесях зафиксировано методом ЯМР.



X = O: n = 0 (**87, 95**), 1 (**88, 96**);

X = S: n = 0 (**89, 97, 99, 101**), 1 (**90, 98, 100, 102**).

Большой цикл исследований по разработке общего метода получения 1,2-моногетерофосфацикланов разнообразной структуры был выполнен в последние годы Матрьюковой с сотр. Данный метод основан на внутримолекулярном

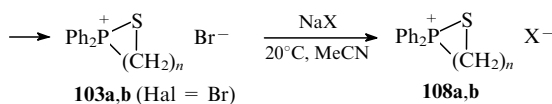
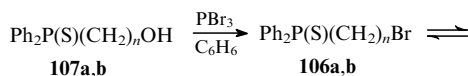
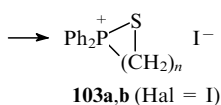
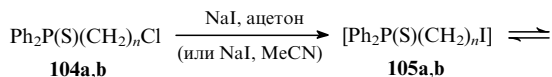
[‡] Фосфины **86a,b** были получены восстановлением соответствующих арилдихлорфосфинов **83** либо арил(*O*-этил)фосфинатов действием LiAlH₄.

Е-алкилировании ω -галогеналкилзамещенных соединений четырехкоординированного фосфора со связью $P=E$.



$R = Alk, Ar; E = S, O, NR'; Hal = Cl, Br, I; n = 3, 4$.

Впервые подобная реакция была использована для синтеза иодидов 2,2-дифенил-1,2 λ^4 -тиафосфацикланов **103a,b** ($E = S, n = 3, 4; Hal = I$), полученных при кипячении растворов термически стабильных ω -хлоралкилдифенилфосфинсульфидов **104a,b** с NaI в ацетоне или ацетонитриле.⁸⁰ Реакция протекает через образование соответствующих ω -иодалкилдифенилфосфинсульфидов **105a,b**, что подтверждено методом ЯМР ^{31}P . В отличие от ω -хлорзамещенных производных **104a,b**, ω -бромалкилфосфинсульфиды **106a,b**, полученные из соответствующих гидроксипроизводных **107a,b** и выделенные в индивидуальном состоянии, достаточно легко превращаются в циклические бромиды тиофосфацикланов **103a,b** ($Hal = Br$) (нагревание при 100°C в отсутствие растворителя).^{81, 82} На их основе реакцией обмена аниона были получены также соответствующие перхлораты и тетрафторбораты **108a,b**.⁸³

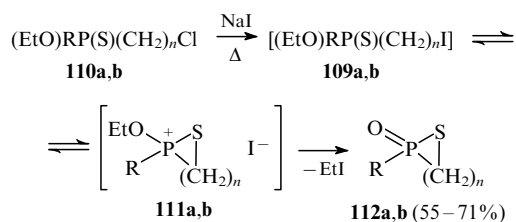


$n = 3$ (**a**), 4 (**b**); $X = ClO_4, BF_4$.

Легкость образования циклических солей **103a,b** ($Hal = Cl, Br, I$) в первую очередь определяется природой галогена, а также длиной алкильной цепи в исходном линейном соединении. Так, при прочих равных условиях иодиды **105a,b** циклизуются быстрее бромидов **106a,b**, а хлориды **104a,b** не претерпевают внутримолекулярного S-алкилирования ни при кипячении в ацетоне, ни при нагревании в отсутствие растворителя (140°C, 1.5 ч). Соли 1,2-тиафосфацикланов (**103a**, $n = 3$) образуются быстрее, чем соли 1,2-тиафосфинанов (**103b**, $n = 4$). Отметим, что в растворах солей 1,2-тиафосфацикланов **103a,b** устанавливается таутомерное равновесие между циклической формой и исходным линейным соединением — редко встречающийся тип кольчато-цепной галогенотропной таутомерии (см. ниже).

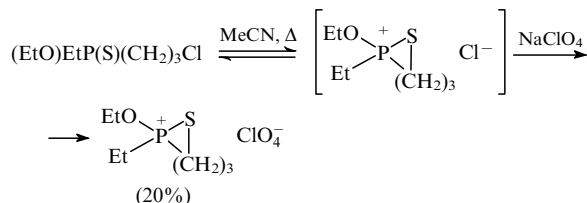
При внутримолекулярном S-алкилировании в ряду ω -иодалкилзамещенных тиофосфорильных соединений с алкоксильной группой у атома фосфора **109a,b**, получаемых *in situ* из соответствующих хлорпроизводных **110a,b**,[§] проис-

ходит дезалкилирование образующейся квазифосфониевой соли **111a,b** в соответствии со второй стадией перегруппировки Арбузова, приводящее к 2-оксо-1,2-тиафосфацикланам **112a,b**.^{83–85} И в этом случае пятичленные гетероциклические соединения ($n = 3$) образуются быстрее шестичленных ($n = 4$) ($k^5:k^6 \approx 2$). Помимо длины алкильной цепи на скорость циклизации оказывает влияние используемый растворитель — в ацетонитриле реакция протекает быстрее, чем в ацетоне, что может быть связано как с более высокой полярностью, так и с более высокой температурой кипения $MeCN$. В меньшей степени на скорость циклизации влияет природа заместителя R у атома фосфора (скорость циклизации уменьшается в ряду $Et > Ph > OEt$). Выход тиофосфацикланов **112a,b** составляет 82–96% (по данным ЯМР ^{31}P реакционной смеси) и 55–71% (после выделения с помощью хроматографии или кристаллизации).



$n = 3$ (**a**), 4 (**b**); $R = Et, Ph, OEt, NEt_2$.

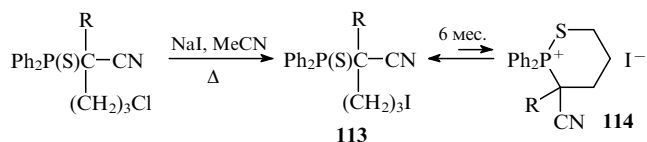
Механизм реакции установлен абсолютно достоверно, поскольку авторам удалось на примере соединения $(EtO)EtP(S)(CH_2)_3Cl$ выделить промежуточную квазифосфониевую соль с этоксильной группой, заменив нуклеофильный хлор-анион на перхлорат-анион.^{84, 85} Отметим, что это первый случай, когда промежуточный продукт тион-тиольной перегруппировки эфиров тиокислот фосфора был выделен в индивидуальном состоянии.



Таким образом, внутримолекулярное S-алкилирование представляет собой общий метод получения тиофосфацикланов. Разнообразные тиофосфорильные соединения, имеющие в молекуле ω -галогеналкильный фрагмент, претерпевают такое внутримолекулярное превращение. В частности, по такой схеме из ω -галогеналкилзамещенных тиофосфорилацетонитрилов были получены цианозамещенные моно- и бициклические 1,2-тиафосфацикланы.^{86–93}

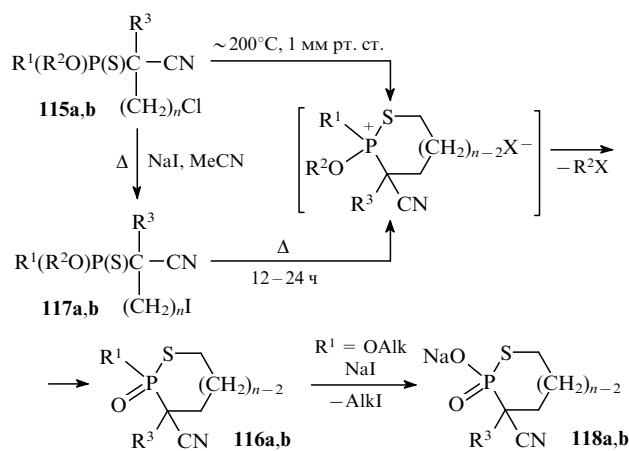
Как и следовало ожидать, введение в α -положение к атому фосфора электроотрицательной цианогруппы приводит к снижению нуклеофильности тионового атома серы и соответственно к повышению стабильности линейной формы цианозамещенных ω -галогеналкилфосфинсульфидов (даже с терминальным атомом иода). Так, если нефункционализированные ω -иодалкилфосфинсульфиды **105** циклизуются уже в момент образования из хлорпроизводных **104** под действием NaI , то цианозамещенные соединения **113** циклизуются чрезвычайно медленно, и при установившемся равновесии доля соответствующей фосфацикланиевой соли **114** не превышает 15%.⁸⁹

§ Хлоралкилтиофосфинаты и тиофосфонаты **110** термически стабильны и представляют собой легко перегоняющиеся жидкости ($T_{кип} = 105–165^\circ C/2–3$ Торр). Единственным исключением является 3-хлорпропил(фенил)тиофосфинат ($R = Ph, n = 3$), претерпевающий внутримолекулярную тион-тиольную перегруппировку в 2-оксо-2-фенил-1,2-тиафосфолан при перегонке в вакууме (160–170°C/2 Торр).



R = H, Me.

Однако α-CN-группа облегчает последующее дезалкилирование (при наличии у атома фосфора хотя бы одного алкоксильного заместителя) образовавшихся фосфацикляновых солей (внутримолекулярную тион-тиольную перегруппировку). Так, ω-хлоралкилпроизводные **115a,b** при перегонке в вакууме циклизируются в 3-циано-2-оксо-1,2-тиафосфацикланы **116a,b**.^{86–90, 93} В этих условиях цианозамещенные тиафосфоланы **116a** образуются быстрее и с более высокими выходами, чем тиафосфинаны **116b**. Следует отметить, что радикал R³ у атома углерода оказывает существенное влияние на выходы целевых продуктов (если R³ = Alk, то выходы резко снижаются), в то же время радикал R¹ у атома фосфора практически не влияет на выходы продуктов. Циклизация соответствующих ω-иодалкилзамещенных тиофосфорилацетонитрилов **117a,b**, образующихся *in situ* из хлорпроизводных, протекает в более мягких условиях. Выходы 3-циано-2-оксо-1,2-тиафосфацикланов **116a,b**, полученных таким путем, обычно выше, чем выходы тех же соединений, образовавшихся при перегонке. Если исходный субстрат представляет собой тиофосфонат (R¹ = OAlk), то циклизация хлоралкилпроизводных **115a,b**, проводимая в присутствии избытка NaI, сопровождается дезалкилированием двух алкоксильных групп у атома фосфора и приводит к образованию натриевых солей соответствующих циклических кислот **118a,b** практически с количественными выходами.^{89, 93}



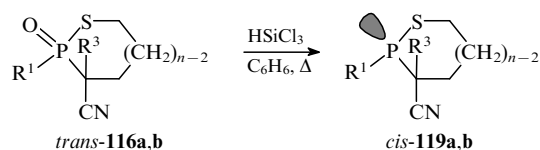
n = 2 (a), 3 (b); R¹ = Me, Ph, OEt, OPrⁿ; R² = Et, Prⁿ, Prⁱ, Buⁱ; R³ = H, Me, Et, (CH₂)₃Cl; X = Cl, I.

Цианозамещенные тиафосфацикланы **116a,b** образуются в виде смеси двух стереоизомеров, отличающихся взаимным расположением цианогруппы и фосфорильного атома кислорода относительно плоскости цикла (*cis*-R^p*R^c* и *trans*-R^p*R^c*). Соотношение изомеров колеблется от 7:3 до 3:7 в зависимости от метода циклизации.⁸⁹ В большинстве случаев смеси разделяли на индивидуальные изомеры, строение которых изучали методом РСА.

Для 3-циано-2-оксо-1,2λ⁵-тиафосфинанов **116b** с R³ = H характерны обратимые диастереомерные превращения. Так, полученная в результате циклизации смесь изомеров с течением времени превращается в единственный изомер с наиболее выгодным с позиций общего аномерного эффекта расположением заместителей (*cis*-изомер при R¹ = OAlk и *trans*-изомер при R¹ = Me). В бензоле выделенный в

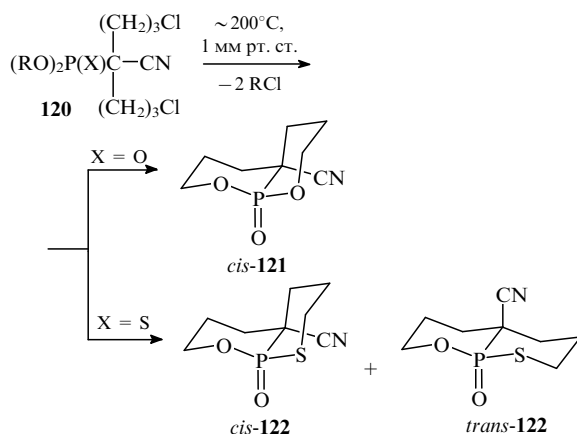
индивидуальном состоянии изомер постепенно превращается в равновесную смесь обоих изомеров.⁸⁶ Поскольку при R³ = Alk не наблюдалось превращения смеси изомеров **116b** в индивидуальный изомер, а также обратного превращения индивидуального стереоизомера в равновесную смесь, то для таких диастереомерных превращений был предложен карбанионный механизм.^{88, 90, 93} Авторы полагают, что процесс включает диссоциацию достаточно кислого атома водорода, находящегося в положении 3; образование уплощенного карбаниона и последующее присоединение протона с обращением конфигурации асимметрического атома углерода в цикле.

Восстановление 3-циано-2-оксо-1,2λ⁵-тиафосфацикланов **116a,b** трихлорсиланом, гладко протекающее с сохранением циклического фрагмента, цианогруппы и стереохимии, приводит к соответствующим 1,2λ⁵-тиафосфацикланам **119a,b** с трехкоординированным атомом фосфора,⁹⁰ которые были использованы в качестве бидентатных лигандов для комплексов Co(II), Ni(II) и Rh(I).



n = 2 (a), 3 (b); R¹ = Me, Ph; R³ = H, Alk.

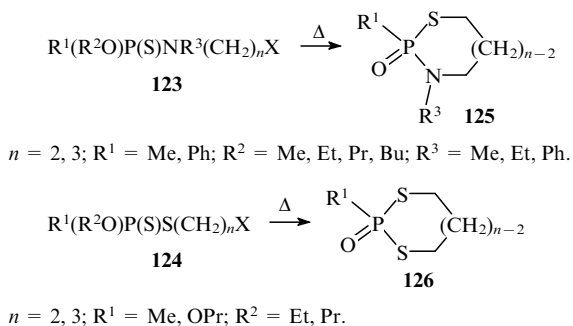
На основе термической циклизации бис(3-хлорпропил)-фосфорил- и -тиофосфорилацетонитрилов **120**, также протекающей по механизму внутримолекулярного P=E-алкилирования (E = O, S), разработан эффективный способ получения ранее труднодоступных 6-циано-2-окса-10-тиа(окса)фосфабициклодекан-1-оксидов.^{90–93} При этом 6-циано-2,10-диоксафосфабициклодекан-1-оксид (**121**) получен в виде единственного *cis*-изомера,⁹¹ тогда как его тиоаналог с двумя различными циклическими фрагментами **122** образуется в виде смеси *cis*- и *trans*-изомеров в соотношении 2.3:1.⁹² Установлено, что оба изомера 6-циано-2-окса-10-тиафосфабициклодекан-1-оксида (**122**) представляют собой конгломераты (механические смеси гомохиральных кристаллов), спонтанно разделяющиеся[¶] при кристаллизации.⁹²



R = Et, Pr; X = O, S.

Отметим, что внутримолекулярное P=S-алкилирование (с последующим дезалкилированием алкоксильной группы у атома фосфора) протекает также в ряду ω-галогеналкиламинов тиофосфорных кислот **123**^{94–100} и ω-галогеналкиловых эфиров дитиокислот фосфора **124**,¹⁰¹ приводя к 1,3,2-дигетерофосфацикланам **125** и **126** соответственно.

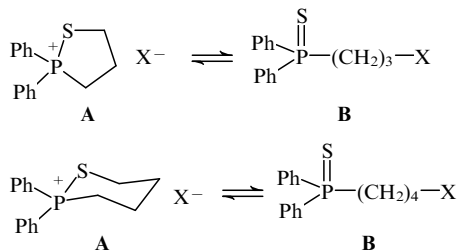
¶ Образуются кристаллы, обогащенные одним из энантиомеров.



Таким образом, очевидно, что внутримолекулярное S-алкилирование присуще различным типам тиофосфорильных соединений, содержащим в своей молекуле ω-галогеналкильный фрагмент. Поэтому есть основания считать, что способ получения 2-оксо-1,2-тиафосфациклянов с помощью внутримолекулярной тион-тиольной перегруппировки является наиболее общим и имеет практическое значение.

V. Кольчато-цепная таутомерия в ряду 1,2-тиафосфациклянов

В работах^{80–84} показано, что в растворах циклических солей фосфония **103a,b**, называемых авторами солями 1,2λ⁴-тиафосфацикляния, наблюдается равновесие между циклической формой (**A**) и линейным ω-галогеналкилфосфинсульфидом (**B**). Такое таутомерное равновесие относится к типу кольчато-цепной аниотропной таутомерии, встречающейся в органической химии значительно реже, чем прототропная.¹⁰² Более того, даже в тех случаях, когда оба таутомера могут быть выделены в индивидуальном состоянии, таутомерное равновесие в растворе удается наблюдать достаточно редко, особенно в отсутствие катализатора.¹⁰²



X = Cl, Br, I.

Впервые существование такого таутомерного равновесия **A** ⇌ **B** было обнаружено для иодидов 2,2-дифенил-1,2λ⁴-тиафосфолания (**103a**, Hal = I) и 2,2-дифенил-1,2λ⁴-тиафосфинания (**103b**, Hal = I).⁸⁰ Однако наиболее подробно галогенотропная таутомерия 1,2-тиафосфацикляниевых солей была исследована на примере соответствующих бромидов, для которых оба таутомера — как линейный **106a,b**, так и циклический **103a,b** (Hal = Br) — были выделены в индивидуальном состоянии и исследованы методом РСА.^{80,81} Показано, что положение равновесия достигается при использовании как линейного, так и циклического таутомеров. Так, по данным ЯМР³¹P, при выдерживании в течение суток при 20°C раствора пятичленного циклического бромида **103a** (Hal = Br) (или его линейного таутомера **106a**) в CH₂Cl₂ образуется равновесная смесь одного и того же состава, содержащая 38% циклического (**A**) и 62% линейного (**B**) таутомеров. В случае шестичленного бромида **103b** (Hal = Br) (или линейного таутомера **106b**) для установления равновесия в CH₂Cl₂ требуется ~25 сут, причем равновесная смесь содержит 48% циклического (**A**) и 52% линейного (**B**) таутомеров. Таким образом, при прочих равных условиях

Таблица 1. Содержание циклической формы **A** (в %) в растворах солей 1,2λ⁴-тиафосфацикляния **103a,b** (Hal = Cl, Br, I) и **108a,b** (X = ClO₄) по данным спектров ЯМР³¹P.

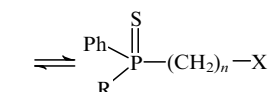
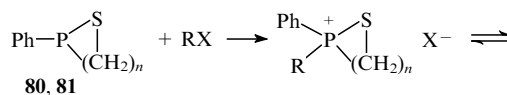
Растворитель	Hal = Cl		Hal = Br		Hal = I		X = ClO ₄	
	n = 3	n = 4	n = 3	n = 4	n = 3	n = 4	n = 3	n = 4
CH ₂ Cl ₂	0	0	38	48	70	85	100	100
CHCl ₃	0	0	65	85	87	92	100	100
MeCN	9	3	82	82	100	100	—	—

(одинаковые растворитель и температура) равновесие быстрее устанавливается для пятичленных гетероциклических соединений, чем для шестичленных.

Авторы работы⁸¹ подробно исследовали влияние на положение таутомерного равновесия **A** ⇌ **B** полярности растворителя, размера цикла и природы аниона. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, при переходе от Cl к Br и I положение равновесия смещается от линейной формы в сторону циклической. Так, после 6 месяцев выдерживания раствора ω-хлоралкилдифенилсульфидов **104a,b** в ацетонитриле в нем было обнаружено лишь незначительное количество циклической формы **A**, а после выдерживания растворов соответствующих иодидов **105a,b** в том же растворителе была обнаружена только циклическая форма. В случае перхлоратов, как и следовало ожидать, независимо от полярности растворителя равновесие всегда полностью смещено в сторону циклического таутомера **A**. При прочих равных условиях (растворитель, температура, время) при переходе от солей с 1,2-тиафосфолановым циклом к солям с 1,2-тиафосфинановым циклом обычно наблюдается увеличение доли формы **A** в равновесной смеси. Авторы объясняют это большей напряженностью пятичленного цикла.^{80–82}

Установлено также, что доля циклического таутомера **A** увеличивается при понижении температуры,^{80,81} т.е. как и в других кольчато-цепных таутомерных системах¹⁰² превращение циклической формы в линейную представляет собой эндотермический процесс.

Подобное таутомерное равновесие наблюдал Кобаяши с соавт.²³ при исследовании механизма полимеризации 1,2λ³-тиафосфациклянов, где стадия иницирования включает их взаимодействие с RX.



n = 3 (**80**), 4 (**81**); RX = MeOTf, MeI, BnBr.

При смешивании исходного мономера с эквимольным количеством MeOTf, MeI или BnBr в CDCl₃ и исследовании полученной реакционной смеси методом ЯМР³¹P авторы отметили образование соответствующей линейной формы при 80°C в тех случаях, когда в качестве противоиона выступал галоген. При более низкой температуре (35°C) линейная форма в спектрах зафиксирована не была. Однако подробного исследования закономерностей такого процесса и выделения соответствующих таутомеров в этом случае не проводилось.

Выше отмечалось, что снижение нуклеофильности атома серы в линейных ω-галогеналкилзамещенных фосфинсульфидах, например, за счет введения в α-положение к атому фосфора электроноакцепторного заместителя (в частности, цианогруппы), приводит к замедлению процесса циклизации, причем доля циклического продукта **114** не превышает 15%.⁸⁹

VI. Структурные особенности 1,2-тиафосфацикланов

В связи с тем, что в ряде статей, посвященных 1,2-тиафосфацикланам с различным размером цикла, подробно рассмотрены особенности их строения (по данным РСА), мы сочли возможным обобщить эти данные. Основные геометрические параметры 1,2-тиафосфацикланов, исследованных методом РСА, приведены в табл. 2.

Методом РСА исследовано строение двух 1,2-тиафосфацикланов **43** и **15**, один из которых содержит трех-,^{36,37} а другой — четырехкоординированный атом фосфора.³⁴ В λ^5 -производном **15** с фосфинсульфидной группой длины связей P—C и P—S в трехчленном цикле несколько короче, чем в λ^3 -производном **43**, что приводит к соответствующему удлинению связи S—C в соединении **15**. По-видимому, это связано не с изменением валентности атома фосфора, а с наличием у атома углерода в соединении **15** пространственно затрудненных триметилсилильных групп. Интересно отметить, что с учетом различия в химической структуре, т.е. наличия циклического атома серы, соединение **15** практически изоструктурно своему предшественнику — метилиден(тиоксо)фосфорану **14** Mes—P(S)=C(SiMe₃)₂.³⁴

В ряду 1,2-тиафосфетанов — представителей самой малочисленной группы 1,2-тиафосфацикланов — методом РСА охарактеризованы два ферроцензамещенных тиофосфорильных соединения **61c** и **62b**.^{58,103} Четырехчленный цикл в этих соединениях является частью конденсированной каркасной системы, причем оба соединения представляют собой экзо-изомеры. Четырехчленный цикл в обоих соединениях уплощен (максимальное отклонение от плоскости PCCS составляет 0.05 и 0.14 Å для **61c** и **62b** соответственно). Незначительное нарушение планарности в соединении **62b** обусловлено пространственными затруднениями, создаваемыми метильными заместителями. О последнем свидетельствует и увеличение угла S=P—C в соединении **62b**.

Проведено рентгенодифракционное исследование комплекса железа **77** с 1,2,3-тиафосфолановым Р-монодентатным лигандом.⁷² Этот лиганд характеризуется наиболее длинной связью P—C_{cyclo} (1.907 Å) среди всех представленных в табл. 2 1,2-тиафосфацикланов. Кроме того, длина связи P—S в этом соединении (2.087 Å) также превышает аналогичные длины связей в других 1,2-тиафосфоланах, за исключением соединения **71** (Ag = Ph, R¹ = Bu^t, R² = CN)¹⁰⁴ с норборненовой структурой, в котором пятичленный цикл лишь формально можно рассматривать как 1,2-тиафосфолановый (атом серы выполняет роль мостика между узловым атомом фосфора и атомом углерода). Параметры 1,2-тиафосфоланового цикла в соединении **71** близки к ожидаемым, за исключением угла P—S—C (82.3 и 82.6°), что обусловлено существенным стерическим напряжением в бициклическом скелете. Отметим, что величины углов в данном случае близки к аналогичным значениям в фосфетанах.

По данным РСА, полученным для 5- и 6-членных солей 1,2-тиафосфациклания **103a** (Hal = I, Br), **108a** (X = ClO₄) и **103b** (Hal = I, Br),^{80,81,83} эти соединения, отличающиеся только анионом, изоструктурны. Кроме того, ориентация двух связанных с атомом фосфора фенильных колец относительно плоскости как 5-, так и 6-членных циклов также практически одинакова во всех соединениях. Таким образом, их структура не зависит ни от природы противоиона, ни от характера упаковки. Во всех исследованных структурах атом фосфора имеет незначительно искаженную тетраэдрическую конфигурацию с уменьшением эндоциклического угла до 100.3(2)° и 108.1(2)° в тиафосфолановых и тиафосфинановых циклах соответственно.

В солях 1,2-тиафосфациклания **103a** (Hal = I, Br) и **108a** (X = ClO₄) пятичленные циклы имеют конформацию кон-

верта с отклонением атома C(4) в среднем на 0.6 Å от плоскости, образуемой остальными атомами. Для солей 1,2-тиафосфинания **103b** (Hal = I, Br) характерна конформация кресла. При переходе от пятичленных циклов к шестичленным наблюдается укорочение связей P⁺—S (в среднем от 2.065 до 2.050 Å) и S—C (от 1.846 до 1.835 Å).

Особенностью данных соединений является наличие укороченных контактов типа «катион—галогенид-анион» (P⁺—S...Hal[−]), причем проведенный авторами анализ известных структурных данных показал, что подобные контакты с ионами галогенов в соединениях, содержащих связь P⁺—S, ранее известны не были. В соединениях **103a** (Hal = I, Br), **108a** (X = ClO₄) и **103b** (Hal = I, Br) атомы фосфора, серы и галогена лежат практически на одной прямой (среднее значение валентного угла P—S—Hal составляет 175.3(1)°), что свидетельствует о направленности контакта. Учитывая различие в ван-дер-ваальсовых расстояниях, сила контакта для одного и того же цикла практически не зависит от природы галогена. Так, различия в расстояниях S...Hal[−] в пятичленных циклах для бромида **103a** (Hal = Br) и иодида **103a** (Hal = I) (0.16 Å) практически совпадают с разницей ван-дер-ваальсовых радиусов для Br и I (0.17 Å). За счет таких контактов атом серы в подобных структурах приобретает тригональную конфигурацию. При переходе от пяти- к шестичленным циклическим галогенидам наблюдается значительное укорочение расстояния S...Hal[−] (которое коррелирует с прочностью межионного контакта) на 0.19 и 0.18 Å в иодидах и бромидах соответственно. На основании корреляции длин связей P—S и S...Hal[−] с размером цикла высказано предположение, что подобный контакт обусловлен донорно-акцепторным взаимодействием неподеленной пары электронов атомов галогена с разрыхляющей орбиталью связи P—S (n-σ*-взаимодействие).

При близости в целом геометрических параметров циклических пятичленных солей фосфония **103a** и **108a** с параметрами цианзамещенных *цис*- и *транс*-2-оксо-1,2,λ⁵-тиафосфоланов **116a**⁸⁹ следует отметить удлинение связи P—S и укорочение связи S—C в последних. Аналогичная закономерность наблюдается и при сравнении длин связей в молекулах солей **103b** (Hal = I, Br) и 2-оксо-1,2,λ⁵-тиафосфинана **112b** (R = Ph).⁸⁴

Введение цианогруппы в положение 3 2-оксо-1,2-тиафосфинанового цикла^{86,88,89} приводит к укорочению связей P—S (ср. структуры **112b** и **116b** с различными заместителями R¹ и R³, табл. 2). Вместе с тем связь P—S в 3-циано-2-оксо-1,2-тиафосфинанах **116b** (R¹ = OEt, R³ = Me; R¹ = Me: R³ = H, Me; R¹ = Ph, R³ = H) длиннее,[†] чем связь P—S в соответствующих шестичленных циклических солях **103b** (Hal = I, Br). Отметим также, что как в пяти-, так и в шестичленных циклах наличие цианогруппы приводит к значительному удлинению связи P—S, особенно при трансoidalном расположении фосфорильного атома кислорода и CN-фрагмента.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов *цис*- и *транс*-изомеров фосфабицикло[4.4.0]декан-1-оксида **122** показало,⁹² что эти соединения представляют собой конгломераты (рацемическая смесь гомохиральных кристаллов), претерпевающие спонтанное разделение при кристаллизации. Так, в кристаллах обоих изомеров наблюдается суперпозиция двух энантиомеров P_R и P_S (7 : 3 для *транс*-**122** и 17 : 3 для *цис*-**122**). В целом геометрия полученных соединений близка к геометрии описанных ранее фосфабицикло[4.4.0]декан-1-оксидов с двумя симметричными 1,2-оксафосфинановыми циклами.^{91,105–107} Торсионные углы P(1)O(2)C(4)C(8) в соединениях *цис*-**122** и *транс*-**122**, характеризующие взаимное

† Исключением является соединение **116b** (R¹ = OEt, R³ = H).

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в 1,2-тиафосфацикланах по литературным данным.

Соединение	Структура	Длины связей, Å				Валентные углы, град		Ссылки
		P–S	P–C	S–C	P=X (X = S, O)	P–S–C	S–P–C	
43		2.113(1)	1.878(2)	1.845(2)		56.18(8)	54.69(7)	36, 37
	Ar = 2,4,6-Bu ₃ C ₆ H ₂							
15		2.049(3)	1.795(7)	1.918(8)	1.932(3)	53.7(2)	59.4(2)	34
61c		2.102(2)	1.844(4)	1.850(6)	1.940(2)	80.1	83.8	58, 103
62b		2.095(1)	1.847(6)	1.880(3)	1.931(1)	79.9(1)	83.7(1)	58, 103
77		2.087(2)	1.907	1.832		97.2	95.3	72
71 (Ar = Ph, R ¹ = Bu ^t , R ² = CN) ^a		2.088(3)	1.827(8)	1.860(7)	1.923(3)	82.3(2)	93.0(3)	104
		2.073(2)	1.829(7)	1.866(6)	1.929(3)	82.6(2)	94.4(2)	
103a (Hal = I)		2.068(2)	1.805(4)	1.850(6)		93.0(2)	101.1(1)	80
103a (Hal = Br)		2.062(2)	1.818(5)	1.842(7)		93.3(2)	100.3(2)	81
108a (X = ClO ₄)		2.052(2)	1.812(5)	1.844(7)		93.8(2)	99.4(2)	83
<i>cis</i> - 116a (R ¹ = Ph, R ³ = Et)		2.078(1)	1.857(2)	1.827(3)	1.477(1)	95.7(1)	97.2(1)	89
<i>trans</i> - 116a (R ¹ = Ph, R ³ = Et) ^a		2.0751(4)	1.869(1)	1.834(1)	1.4805(8)	94.93(4)	95.84(4)	89
		2.0832(4)	1.873(1)	1.840(1)	1.4817(8)	95.20(4)	97.87(3)	
103b (Hal = I)		2.051(2)	1.778(5)	1.837(5)		97.6(1)	107.6(1)	80
103b (Hal = Br)		2.048(2)	1.790(5)	1.833(5)		97.3(1)	108.1(2)	81
112b (R = Ph)		2.082(1)	1.790(3)	1.828(3)	1.474(2)	96.8(2)	103.4(1)	84
<i>cis</i> - 116b (R ¹ = OEt, R ³ = H)		2.044(1)	1.817(4)	1.807(6)	1.456(3)	99.2(1)	105.5(1)	86
<i>cis</i> - 116b (R ¹ = OEt, R ³ = Me)		2.056(1)	1.836(1)	1.832(2)	1.469(1)	99.54(8)	105.8(1)	88

Таблица 2 (окончание).

Соединение	Структура	Длины связей, Å				Валентные углы, град		Ссылки
		P—S	P—C	S—C	P=X (X = S, O)	P—S—C	S—P—C	
<i>trans</i> - 116b (R ¹ = Me, R ³ = H)		2.062(2)	1.838(3)	1.835(3)	1.488(2)	97.9(2)	103.9(1)	86
<i>cis</i> - 116b (R ¹ = Me, R ³ = H)		2.065(2)	1.833(2)	1.845(3)	1.484(2)	100.13(7)	113.13(8)	89
<i>cis</i> - 116b (R ¹ = Me, R ³ = Me)		2.054(2)	1.836(2)	1.832(2)	1.470(4)	99.54(8)	105.79(5)	89
<i>trans</i> - 116b (R ¹ = Ph, R ³ = H) ^a		2.059(1) 2.061(1)	1.839(2) 1.832(2)	1.827(2) 1.838(2)	1.477(2) 1.479(1)	99.1(1) 97.96(9)	103.45 103.56	89
<i>trans</i> - 122 (см. ^{a, b})		2.04(1) 2.076(9)	1.824(2)	—	1.471(6)	93(1) 98(1)	—	89
<i>cis</i> - 122 (см. ^b)		2.020(1)	1.823(2)	1.821(4)	1.463(2)	96.2(2)	105.46(8)	89

^a Приведены параметры для двух независимых молекул. ^b Соединения представляют собой конгломераты, спонтанно разделяющиеся при кристаллизации (приведены данные для основного энантиомера). Структуры разупорядочены, что вызвано суперпозицией двух энантиомеров (7 : 3 для *trans*-**122** и 17 : 3 для *cis*-**122**).

расположение фосфорильной и цианогруппы, равны — 48.4 и 179° соответственно.

В заключение отметим, что в целом длина одинарной связи P—S в 1,2-тиафосфацикланах, вне зависимости от размера цикла и координационного числа атома фосфора, варьирует в достаточно узком диапазоне значений 2.049–2.095 Å. Наиболее длинная связь P—S найдена в 1,2-тиафосфиранине **43** (2.113 Å) и фосфетане **61c** (2.102 Å), а самая короткая — в фосфабицикло[4.4.0]декан-1-оксиде **122** (2.02 и 2.04 Å). Достаточно мало меняется и длина связи P—C: наиболее короткая связь P—C найдена в 1,2-тиафосфиранине **15**, а также в пяти- и шестичленных солях 1,2-тиафосфациклания **103b** (Hal = I, Br) и **108a** (X = ClO₄). Валентный угол S—P—C во всех приведенных в табл. 2 соединениях соответствует нормальному значению, отвечающему размеру гетероциклического фрагмента (в трех- и четырехчленных циклах валентные углы уменьшаются в соответствии с обычной тенденцией, связанной с присутствием напряженных малых циклов).

VII. Заключение

Приведенный в обзоре материал свидетельствует о существенных достижениях в области синтеза 1,2-тиафосфацикланов, содержащих атом фосфора различной валентности и координации. Следует отметить такие общие способы синтеза, как присоединение серы к метилефосфинам, приводящее к 2-тиоксо-1,2λ⁵-тиафосфиранинам; присоединение пентасульфида фосфора или реактива Лоусона к различным непредельным субстратам с образованием 2-тио-1,2λ⁵-тиафосфетанов; взаимодействие пентасульфида фосфора с доступными пяти- и шестичленными 2-оксо-1,2-оксафосфацикла-

нами, приводящее к 2-тио-1,2λ⁵-тиафосфоланам и -тиафосфинанам, и внутримолекулярное S-алкилирование в ряду ω-галогеналкиламещенных тиофосфорильных соединений, позволяющее легко получать разнообразные моно- и бициклические 2-оксо-1,2λ⁵-тиафосфацикланы, в том числе и функционально замещенные в цикле. Наличие удобных препаративных способов получения может открыть перспективы дальнейшего использования этого класса фосфорорганических соединений в тонком органическом синтезе, сельском хозяйстве и некоторых областях техники.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-33073).

Литература

1. L.D.Quin. *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus Systems Based on the Phosphorus-Carbon Bond*. Wiley-Interscience, New York, 1981
2. Р.А.Черкасов, В.В.Овчинников, М.А.Пудовик, А.Н.Пудовик. *Успехи химии*, **51**, 1305 (1982)
3. М.А.Пудовик, В.В.Овчинников, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик. *Успехи химии*, **52**, 640 (1983)
4. Н.А.Полежаева, Р.А.Черкасов. *Успехи химии*, **54**, 1899 (1985)
5. Р.А.Черкасов, Н.А.Полежаева. *Успехи химии*, **56**, 287 (1987)
6. В.Ф.Мионов, М.А.Пудовик, О.Г.Синяшин. *Рос. хим. журн.*, **69**, 13 (1999)
7. Пат. 2916510 США; *Chem. Abstr.*, **54**, 5571 (1960)
8. Пат. 2953591 США; *Chem. Abstr.*, **55**, 5346 (1961)
9. Пат. 2648695 США; *Chem. Abstr.*, **48**, 8252 (1954)
10. Пат. 2346787 Германия; *Chem. Abstr.*, **83**, 44266 (1975)
11. Пат. 2454189 Германия; *Chem. Abstr.*, **85**, 78634 (1976)

12. Пат. 63280728 Япония; *Chem. Abstr.*, **111**, 40152 (1989)
13. Пат. 63130595 Япония; *Chem. Abstr.*, **110**, 39511 (1989)
14. Пат. 62185710 Япония; *Chem. Abstr.*, **108**, 96114 (1988)
15. L.Germanaud, S.Brunel, Y.Chevalier, P.Le Perchec. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 699 (1988)
16. L.D.Quin, B.G.Marsi. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3389 (1985)
17. L.D.Quin, J.Szewczyk, K.M.Szewczyk, A.T.McPhail. *J. Org. Chem.*, **51**, 3341 (1986)
18. L.D.Quin, B.Pete, J.Szewczyk, A.N.Hughes. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2627 (1988)
19. L.D.Quin, X.-P.Wu, N.D.Sadanani, I.Lukes, A.S.Ionkin, R.O.Day. *J. Org. Chem.*, **59**, 120 (1994)
20. Пат. 4042523 США; *Chem. Abstr.*, **87**, 204150 (1997)
21. Пат. 4231970 США; *Chem. Abstr.*, **94**, 84303 (1981)
22. Пат. 4908045 США; *Chem. Abstr.*, **112**, 201939 (1990)
23. S.Kobayashi, M.Suzuki, T.Saegusa. *Macromolecules*, **19**, 462 (1986)
24. F.Mathey, D.Thavard. *J. Organomet. Chem.*, **117**, 377 (1976)
25. I.Tworowska, W.Dabkowski, J.Michalski. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **177**, 1855 (2002)
26. P.Guga, A.Okruszek, W.J.Stec. *Top. Curr. Chem.*, **220**, 169 (2002)
27. H.Z.Lecher, R.A.Greenwood, K.C.Whitehouse, T.H.Chao. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5018 (1956)
28. M.P.Cava, M.I.Levinson. *Tetrahedron*, **41**, 5061 (1985)
29. R.A.Cherkasov, G.A.Kutyrev, A.N.Pudovik. *Tetrahedron*, **41**, 2567 (1985)
30. E.Niecke, D.-A.Wildbrecht. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 72 (1981)
31. J.Navech, J.Majoral, R.Kraemer. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5885 (1983)
32. T.A.Van der Knaap, F.Bickelhaupt. *J. Organomet. Chem.*, **277**, 351 (1984)
33. T.A.Van der Knaap, T.C.Klebach, R.Lourens, M.Vos, F.Bickelhaupt. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4026 (1983)
34. M.Caira, R.H.Neilson, W.H.Watson, P.W.-Neilson, Z.M.Xie. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 698 (1984)
35. R.H.Neilson. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **18**, 43 (1983)
36. K.Toyota, K.Shimura, H.Takahashi, M.Yoshifuji. *Chem. Lett.*, 1927 (1994)
37. K.Toyota, H.Takahashi, K.Shimura, M.Yoshifuji. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 141 (1996)
38. M.Yoshifuji, K.Toyota, N.Inamoto. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1727 (1985)
39. B.A.Boyd, R.J.Toma, R.H.Neilson. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 6121 (1987)
40. E.Niecke, J.Böske, B.Krebs, M.Dartmann. *Chem. Ber.*, **118**, 3227 (1985)
41. Б.А.Арбузов, Э.Н.Дианова, Е.Я.Заботина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 169 (1986)
42. R.Appel, C.Casser. *Chem. Ber.*, **118**, 3419 (1985)
43. S.G.Ruf, J.Dietz, M.Regitz. *Tetrahedron*, **56**, 6259 (2000)
44. G.Märkl, W.Hölzl. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4501 (1989)
45. E.Niecke, A.Seyer, D.-A.Wildbrecht, W.W.Schoeller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 675 (1981)
46. E.Niecke, M.Leuer, D.-A.Wildbrecht, W.W.Schoeller. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1171 (1983)
47. E.Niecke, K.Schwichtenhövel, H.G.Schöfer, B.Krebs. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 963 (1981)
48. M.Yoshifuji, K.Shibayama, N.Inamoto, K.Hirotsu, T.Higuchi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 862 (1983)
49. M.Yoshifuji, K.Ando, K.Shibayama, N.Inamoto, K.Hirotsu, T.Higuchi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 418 (1983)
50. U.Dabrowska, J.Dabrowski. *Chem. Ber.*, **109**, 1779 (1976)
51. H.W.Roesky, U.Otten. *J. Fluorine Chem.*, **46**, 433 (1990)
52. H.W.Roesky, N.Benmohamed. *Chem. Ztg.*, **11**, 417 (1986)
53. H.W.Roesky, N.Benmohamed, K.Keller, N.Kewelch, N.Nolteneyer, G.M.Scheldrick. *Z. Naturforsch., B*, **42**, 1249 (1987)
54. H.W.Roesky, A.Thiel, M.Noltemeyer, G.M.Scheldrick. *Chem. Ber.*, **118**, 2111 (1985)
55. T.Sasaki, K.Shimizu, M.Ohno. *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 1433 (1984)
56. A.Ecker, I.Boie, U.Schmidt. *Monatsh. Chem.*, **104**, 503 (1973)
57. A.Ecker, I.Boie, U.Schmidt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, 191 (1971)
58. M.R.St.J.Foreman, A.M.Z.Slawin, J.D.Woollins. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1175 (1999)
59. S.Sheibye, R.Shabana, S.-O.Laweson, C.Roemming. *Tetrahedron*, **38**, 993 (1982)
60. T.B.Rauchfuss, G.A.Zank. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3445 (1986)
61. M.R.St.J.Foreman, A.M.Z.Slawin, J.D.Woollins. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3653 (1996)
62. R.Appel, F.Knoch, H.Kunze. *Angew. Chem.*, **95**, 1008 (1983)
63. M.D.Khidre, El-S.M.A.Yakost, M.R.H.Mahran. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **133**, 119 (1998)
64. Б.А.Арбузов, Л.З.Никонова, О.Н.Нуретдинова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 648 (1973)
65. H.-J.Kleiner. *Liebigs Ann. Chem.*, 324 (1980)
66. A.M.Polozov, S.E.Cremer. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **147**, 337 (1999)
67. Пат. 4540526 США; *Chem. Abstr.*, **104**, 34193 (1986)
68. W.Ando, H.Hayakawa, N.Tokitoh. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1803 (1987)
69. H.Yamaguchi, S.Kametani, T.Karalasa, T.Saito, S.Motoki. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1263 (1982)
70. H.Tanaka, S.Kametani, T.Saito, S.Motoki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 667 (1985)
71. T.Uchida, K.Kozawa, T.Saito, S.Motoki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1990 (1984)
72. F.Mathey, M.-B.Comarmond, D.Moras. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 417 (1979)
73. S.Kobayashi, M.Suzuki, T.Saegusa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2153 (1985)
74. S.Kobayashi, M.Tokunoh, T.Saegusa. *Macromolecules*, **19**, 466 (1986)
75. K.Kamijo, K.Toyota, M.Yoshifuji. *Chem. Lett.*, 567 (1999)
76. A.Chaudhry, M.J.P.Harger, P.Shuff, A.Tompson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 83 (1995)
77. A.Chaudhry, M.J.P.Harger, P.Shuff, A.Tompson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1347 (1999)
78. S.Collision, M.J.P.Harger. *J. Chem. Res. (S)*, 28 (2000)
79. M.J.P.Harger. *J. Chem. Res. (S)*, 296 (2000)
80. I.M.Aladzheva, O.V.Bykhovskaya, D.I.Lobanov, K.A.Lysenko, M.Yu.Antipin, T.A.Mastryukova, M.I.Kabachnik. *Mendeleev Commun.*, 48 (1996)
81. D.I.Lobanov, I.M.Aladzheva, O.V.Bykhovskaya, P.V.Petrovskii, K.A.Lysenko, M.Yu.Antipin, T.A.Mastryukova, M.I.Kabachnik. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **128**, 165 (1997)
82. И.М.Аладжева, И.В.Леонтьева, Д.И.Лобанов, П.В.Петровский, К.А.Лысенко, Т.А.Мастрюкова, М.И.Кабачник. *Журн. общ. химии*, **68**, 1417 (1998)
83. И.М.Аладжева, О.В.Быховская, Д.И.Лобанов, П.В.Петровский, К.А.Лысенко, Т.А.Мастрюкова, М.И.Кабачник. *Журн. общ. химии*, **68**, 1421 (1998)
84. О.В.Быховская, И.М.Аладжева, Д.И.Лобанов, П.В.Петровский, К.А.Лысенко, Т.А.Мастрюкова. *Журн. общ. химии*, **71**, 393 (2001)
85. И.М.Аладжева, О.В.Быховская, Д.И.Лобанов, П.В.Петровский, К.А.Лысенко, Т.А.Мастрюкова. *Химия гетероцикл. соединений*, 105 (2002)
86. I.L.Odinets, N.M.Vinogradova O.I.Artyushin, P.V.Petrovskii, K.A.Lysenko, M.Yu.Antipin, T.A.Mastryukova. *Mendeleev Commun.*, 158 (1999)
87. N.M.Vinogradova, I.L.Odinets, O.I.Artyushin, K.A.Lysenko, P.V.Petrovskii, T.A.Mastryukova. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **144**–**146**, 589 (1999)
88. I.L.Odinets, N.M.Vinogradova, K.A.Lysenko, M.Yu.Antipin, T.A.Mastryukova. *Mendeleev Commun.*, 216 (2000)
89. I.L.Odinets, N.M.Vinogradova, K.A.Lysenko, M.Yu.Antipin, P.V.Petrovskii, T.A.Mastryukova. *Heteroat. Chem.*, **13**, 1 (2002)
90. I.L.Odinets, N.M.Vinogradova, K.A.Lysenko, M.Yu.Antipin, P.V.Petrovskii, T.A.Mastryukova. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **177**, 1787 (2002)
91. N.M.Vinogradova, K.A.Lysenko, I.L.Odinets, P.V.Petrovskii, T.A.Mastryukova, M.I.Kabachnik. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **132**, 265 (1998)

92. I.L.Odinets, N.M.Vinogradova, P.V.Petrovskii, K.A.Lyssenkov, T.A.Mastryukova. *Heteroat. Chem.*, **11**, 163 (2000)
93. T.A.Mastryukova, I.L.Odinets, N.M.Vinogradova, K.A.Lyssenkov, P.V.Petrovskii. *Pol. J. Chem.*, **75**, 1103 (2001)
94. Ph.Savignac, Ng.Th.Thuong, P.Chabrier. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **266**, 1791 (1968)
95. Ph.Savignac, Ng.Th.Thuong, P.Chabrier. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **267**, 183 (1968)
96. Ph.Savignac, P.Chabrier. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **267**, 1166 (1968)
97. Ph.Savignac, J.Chenault, P.Chabrier. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **270**, 2086 (1970)
98. Ph.Savignac, V.H.Tenlade. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **21**, 23 (1984)
99. Ph.Savignac. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **56**, 183 (1991)
100. O.I.Artyushin, P.V.Petrovskii, T.A.Mastryukova. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **177**, 2227 (2002)
101. R.M.Kalyanova, P.V.Petrovskii, T.A.Mastryukova. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **177**, 2225 (2002)
102. R.E.Valters, W.Flitsch. In *Ring-Chain Tautomerism*. Plenum, New York, 1985. P. 271
103. M.R.St.J.Foreman, A.M.Z.Slawin, J.D.Woollins. *Chem. Commun.*, 855 (1997)
104. T.Uchida, K.Kozawa, T.Sarro, S.Motok. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1985 (1984)
105. S.E.Cremer, A.G.Sommese, O.Rodrigues. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **75**, 107 (1995)
106. S.Bellard, S.Postle, G.M.Sheldric. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34**, 1032 (1978)
107. T.M.Lane, O.P.Rodrigues, A.G.Sommese, S.E.Cremer. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 251 (1995)

SYNTHESIS, SOME PROPERTIES AND STRUCTURAL FEATURES OF 1,2-THIAPHOSPHACYCLANES

I.L.Odinets, N.M.Vinogradova, T.A.Mastryukova

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085*

The synthetic routes to 1,2-thiaphosphacyclanes bearing both three and four coordinated phosphorus atom, their reactivity and structural features on the base of X-ray data are discussed. Particular emphasis has been placed on the rare case of ring-chain halogenotropic tautomerism in a series of 1,2-thiaphosphacyclanium salts and relative compounds.

Bibliography — 107 references.

Received 11th March 2003