РЕАКЦИЯ ДИХЛОРМЕТИЛАРЕНОВ С О-МЕТИЛДИЭТИЛТИОФОСФИНАТОМ

Иванова С.Ю., Газизов М.Б., Валиева Г.Д., Хайруллин Р.А., Кириллина Ю.С., Исмагилов Р.К., Хайруллина О.Д.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, ул. Карла Маркса 68
e-mail: ivanova.s.u@mail.ru

Мы впервые изучили реакцию функционально замещенных бензи-лиденхлоридов 1 с О-метилдиэтилтиофосфинатом 2, который является одним из амбидентных (P=S, P-O)-нуклеофилов. Были получены тримеры 3 аренакарбтиоальдегида и диэтилфосфиноилхлорид 4. Этот результат предполагает первоначальную атаку тионного атома серы (P=S) на метиновый атом углерода в соединении 1, т. е. реализацию маршрута а. Промежуточный фосфониевый аддукт 5 отщепляет метилхлорид с образованием продукта замещения одного атома хлора в 1 диэтилфосфинотиоильной группой 6 (дихлордиэтилфосфин илтиоилирование). Промежуточное соединение 6, как и его кислородный аналог[1, 2], нестабильно и разлагается в условиях реакции (100°C), образуя диэтилфосфиноилхлорид 4 и аренкарб-тиоальдегид, который существует исключительно в виде тримера[3].

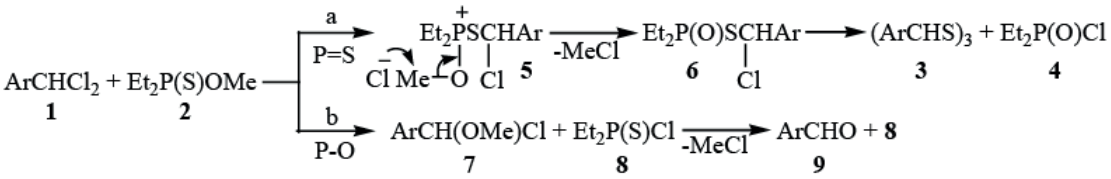

Схема 1. Реакция дихлорометиларенов 1 с О-метилдиэтилтиофосфинатом 2

Аренкарбальдегид 9 и диэтилфосфинотиоилхлорид 8 среди продуктов реакции не обнаружены. Это означает, что первоначальная атака эфирным кислородом на метиновый атом углерода в соединении 1 происходит с образованием α-хлорэфира 7 (дехлорометоксилирование, направление б) не осуществляется.

Литература
1. Gazizov M.B., Ivanova S.Yu., Bagauva L.R., Khairullin R.A., Musin R.Z. Tetrahedron Lett., 2016, 57, 210.
2. Газизов М.Б., Иванова С.Ю., Багаува Л.Р., Каримова А.А., Ибрагимов Ш.Н., Му-син Р.З. ЖОХ, 2015, 85, 1570.
3. Campaigne F., Chamberlain N.F., Edwards B.N. J. Org. Chem., 1962, 27, 135.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания в сфере научной деятельности, проект № 4.5348.2017/8.9.