

## РЕАКЦИИ О,О-ДИАЛКИЛДИТИОФOSФОРНЫХ КИСЛОТ С НЕАКТИВИРОВАННЫМИ $\alpha$ -ОЛЕФИНАМИ

© И. С. Низамов,<sup>1,2\*</sup> И. Д. Низамов,<sup>1</sup> Я. Е. Попович,<sup>2</sup> Р. А. Черкасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет  
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18; e-mail: isnizamov@mail.ru

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова  
Казанского научного центра Российской академии наук, Казань

*Изучены реакции электрофильного присоединения О,О-диалкилдитиофосфорных кислот к неактивированным  $\alpha$ -олефинам, которые, согласно данным спектроскопии ЯМР, протекают в соответствии с правилом Марковникова. В отсутствие катализаторов реакции протекают крайне медленно с низким выходом продуктов, тогда как использование в качестве катализаторов кислот Льюиса позволяет сильно сократить время реакции и увеличить степень конверсии в  $Ad_E$ -процессах. Аналогичное ускорение процессов присоединения и повышения выхода продуктов реакции оказывает ультразвуковое воздействие на реакционную среду.*

Синтетический результат реакций тиокислот четырехкоординированного фосфора с олефинами существенно зависит от региохимии присоединения тиофосфорных фрагментов по двойной связи несимметричных олефинов, т. е. от возможности образования продуктов присоединения по двойной углерод-углеродной связи в соответствии или против правила Марковникова [1–9]. Ненасыщенные соединения, содержащие электроноакцепторные группировки по соседству с двойной связью, например, акрилонитрил, алкенилалканы и т. п., присоединяют О,О-диалкилдитиофосфорные кислоты против правила Марковникова [2–4]. Продукты присоединения по правилу Марковникова получены в результате присоединения О,О-диалкилдитиофосфорных кислот к непредельным соединениям с электронодонорными заместителями (виниловые эфиры, винилацетат) или несимметричным олефинам (октен-1, октен-2, циклоалкены, 2-метилпропен-1) [1, 5–9]. В соответствии с правилом Марковникова образуются аддукты в реакции неактивированных олефинов с дитиофосфорными кислотами, которые специально не очищались от примесей сульфидов фосфора [4, 6]. Объяснение этому феномену заключается в том, что исходные олефины, особенно производимые промышленностью, содержат примеси пероксидных соединений, которые направляют присоединение дитиофосфорных кислот по двойной связи против правила Марковни-

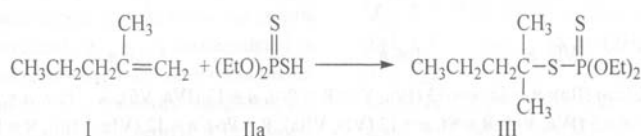
кова, т. е. в этом случае имеет место радикальное присоединение [5]. Роль примесей сульфидов фосфора, содержащихся в неочищенных дитиофосфорных кислотах, состоит в разрушении пероксидов, способствуя тем самым образованию аддуктов в соответствии с правилом Марковникова в  $Ad$ -процессах, протекающих по ионному механизму [5, 8]. Октен-1, специально очищенный от пероксидов, в реакции с О,О-диэтилдитиофосфорной кислотой дает исключительно продукт присоединения в соответствии с правилом Марковникова [6]. В то же время добавление в реакционную смесь О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты с октенем-1 гидропероксида кумола стимулирует процесс радикального присоединения, происходящего против правила Марковникова [6]. Дифенилдитиофосфиновая кислота вступает во взаимодействие с октенем-1 в отсутствие добавок при 130°C в течение 3 ч с образованием S-2-метилгептилового эфира дифенилдитиофосфиновой кислоты, т. е. в соответствии с правилом Марковникова [10]. Диалкилтетратиофосфорные кислоты реагируют с пропенем-1 или гексенем-1 (40–100°C, 1.5–16 ч, автоклав) с образованием аддуктов в соответствии с правилом Марковникова [11].

Следует особо подчеркнуть, что описанные в литературе реакции присоединения дитиокислот фосфора к олефинам [5–11] осуществлялись в довольно жестких условиях, в которых течение про-

Поступило в Редакцию 31 мая 2011 г.

цессов присоединения может осложняться возможностью реализации разного рода перегруппировок и других вторичных реакций первоначально возникающих аддуктов. В связи с этим мы поставили своей целью исследовать реакции дитиофосфорных кислот с неактивированными несимметричными олефинами в относительно мягких условиях, исключающих нежелательные вторичные процессы, используя катализаторы или инициаторы, которые, могли бы привести к смягчению условий осуществления Ad-реакций. Из числа неактивированных не-

симметричных олефинов в качестве объектов исследования были выбраны  $\alpha$ -олефины линейного и винилиденового строения – гексадецен-1, октадецен-1, октен-1 и 2-метилпентен-1. Было установлено, что в отсутствие добавок взаимодействие 2-метилпентена-1 (I) с *O,O*-диэтилдитиофосфорной кислотой (IIa) начинается при 20°C и завершается за 6 сут образованием *O,O*-диэтил-S-1,1-диметилбутилдитиофосфата (III) с выходом 97%; продукт был очищен перегонкой в вакууме.



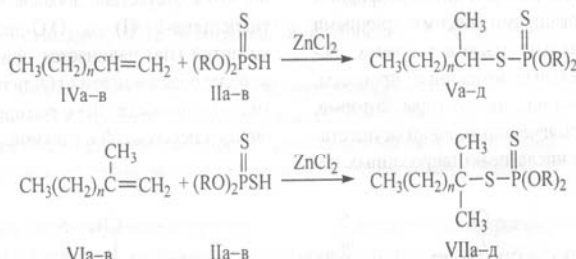
Согласно данным спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ , взаимодействие 2-метилпентена-1 (I) с кислотой (IIa) при 20°C сопровождается появлением в спектре синглета при  $\delta_r$  90.4 м. д. Выдерживанием реакционной смеси при 20°C в течение 6 сут с периодическим отбором проб и регистрацией спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  было обнаружено постепенное уменьшение интенсивности сигнала исходной кислоты (IIa) при 84.5 м. д. [12] и накопление сигнала дитиофосфата (III) при  $\delta_r$  90.4 м. д. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  продукта (III) сигналы винильных протонов исходного алкена (I) при  $\delta$  4.68 и 4.74 м. д. полностью исчезают; интенсивный синглетный сигнал шести протонов двух метильных групп у атома углерода  $\text{C}^2$  проявляется при  $\delta$  1.49 м. д. Эти данные недвусмысленно свидетельствуют об образовании в исследуемой реакции аддукта (III) по правилу Марковникова. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  отсутствуют протоны метиленовой группы у атома серы в области  $\delta$  2.5–3.0 м. д. ( $\text{PSCH}_2$ ), которые должны были бы проявиться в случае образования изомерного продукта альтернативного процесса присоединения против правила Марковникова, аналогично тому, как это было описано при возникновении соединений с фрагментом  $\text{SCH}_2$  [13]. В масс-спектре электронного удара продукта (III) присутствует массовый пик  $m/z$  270.9, который соответствует молекулярному иону  $[M]^+$  (вычислено  $M$  270.4).

Однако реакция 2-метилпентена-1 (I) с кислотой (IIa) при комнатной температуре в отсутствие добавок протекает медленно, что делает процесс малотехнологичным. Между тем, описываемую реакцию можно значительно ускорить, если проводить ее при 80°C в течение 2 ч в отсутствие добавок; в этом

случае продукт (III) образуется с выходом 88%. Другая возможность интенсификации Ad-процесса заключается в использовании катализаторов. Недавно нами было установлено, что реакция кислоты (IIa) с гексадеценом-1 при 20°C ускоряется в присутствии хлорида цинка [14]; выход аддукта достигает 76%. В каталитических процессах были также использованы и другие кислоты Льюиса –  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , проявившие высокую каталитическую активность в реакциях электрофильного присоединения дитиофосфорных кислот по двойной связи циклических монотерпенов – камфена и *R*-(+)-лимонена, которые проходят в соответствии с правилом Марковникова [15, 16].

В настоящей работе изучена возможность использования хлорида цинка в качестве катализатора реакции 2-метилпентена-1 (I) с кислотой (IIa). По данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ , через 1 ч после смешения исходных реагентов и 0.5 мас% хлорида цинка при 20°C содержание аддукта (III) достигает 50%, а через 8 ч реакция завершается полностью при 20°C, тогда как в отсутствие добавок потребовалось продолжительное перемешивание (до 6 сут) при 20°C. По данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ , в реакции кислоты (IIa) с гексадеценом-1 (IVa) при 80°C в течение 2 ч в отсутствие добавок конверсия по фосфору не превышает 12%. В то же время, реакции дитиофосфорных кислот (IIa–в) с гексадеценом-1 (IVa), октадеценом-1 (IVб) и октеном-1 (IVв) в присутствии хлорида цинка (3.0 мас%) при 80°C в течение 2 ч привели к образованию *O,O*-диалкил-S-2-метилалкилдитиофосфатов (Va–д) в качестве основных продуктов с выходами 63–88%. По данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , в использованных промышленных образцах гексадеце-

на-1, октадецена-1 и октена-1 содержатся примеси винилиденовых  $\alpha$ -олефинов – 2-метилпентадецена-1 (VIa), 2-метилгептадецена-1 (VIb) и 2-метилгептена-1 (VIv) в количестве 2%, которые реагируют с



R = Et (IIa), Pr-*i* (IIб), Bu-*i* (IIв); R = Et,  $n = 13$  (IVa, Va); R = Pr-*i*,  $n = 13$  (IVa, Vб); R = Pr-*i*,  $n = 15$  (IVб, Vв); R = Pr-*i*,  $n = 5$  (IVв, Vг); R = Bu-*i*,  $n = 5$  (IVв, Vд); R = Et,  $n = 12$  (VIa, VIIa); R = Pr-*i*,  $n = 12$  (VIa, VIIб); R = Pr-*i*,  $n = 4$  (VIб, VIIв); R = Pr-*i*,  $n = 4$  (VIв, VIIг); R = Bu-*i*,  $n = 4$  (VIв, VIIд).

Дитиофосфаты (Va) и (VIIa) выделены из реакционной смеси хроматографированием на колонке в виде смеси двух соединений, разделить которые на индивидуальные соединения не удается. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  смеси аддуктов (Va) и (VIIa) содержится 2 синглетных сигнала при  $\delta_r$  94.5 и 90.2 м. д. в соотношении 93:7 (по интегральной интенсивности). Основной сигнал при  $\delta_r$  94.5 м. д. соответствует продукту (Va). Сигнал при  $\delta_r$  90.2 м. д. с низкой интенсивностью относится к минорному аддукту (VIIa). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  смеси дитиофосфатов (Va) и (VIIa) при  $\delta$  3.31 м. д. наблюдается дублет триплетов кватетов ( $^2J_{\text{PH}}$  6.9,  $^3J_{\text{PH}}$  13.8 Гц) метинового протона  $\text{PSC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ , принадлежащий аддукту (Va), образованному по правилу Марковникова. Известно, что в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  метиновый протон фрагмента SCH проявляется, как правило, в области  $\delta$  3.3–3.5 м. д. [13]. Продукт (Va) дает дублетный сигнал при  $\delta$  1.39 м. д. ( $^3J_{\text{HH}}$  6.8 Гц), принадлежащий метильным протонам группы  $\text{CH}_3\text{CHSP}$ . Масс-спектр химической ионизации смеси изомерных дитиофосфатов (Va) и (VIIa) содержит массовый пик  $m/z$  467, соответствующий их молекулярным ионам  $[M]^+$  (вычислено  $M$  466).

Изучение конверсии по кислоте (IIa) в реакции с гексадецен-1 (IVa) в присутствии 2 мас% хлорида цинка при 20°C методом спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  показало, что спустя 5 ч после смешения реагентов она составляет 26%, что вдвое больше, чем в отсутствие катализатора за тот же период времени. Также установлено, что с введением хлорида цинка (1.3 мас%) в реакционную смесь кислоты (IIв) с гексадецен-1 (IVa) и повышением температуры

кислотами с образованием O,O-диалкил-S-1,1-диметилалкилдитиофосфатов (VIIa-д) в качестве минорных продуктов.

реакции до 80°C конверсия по кислоте (IIa) достигает 100% в течение 1 ч.

Известно, что при нагревании при 100°C смеси кислоты (IIa) с октен-1 образование аддуктов происходит в отсутствие добавок [6, 8]. Нам удалось провести реакцию кислоты (IIa) с октен-1 в присутствии 1 мас% хлорида цинка при 20°C в течение 10 ч. Нагревание смеси кислоты (IIa) с октен-1 в присутствии 2.9 мас% хлорида цинка при 80°C в течение 2 ч приводит к образованию продуктов (Vг) и (VIIг) с выходом 71%. Эфиры (Vг) и (VIIг) выделены хроматографированием на колонке в виде смеси продуктов. Аддукту (Vг) в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  соответствует синглет при  $\delta_r$  93.8 м. д. Сигнал при  $\delta_r$  90.8 м. д. относится к минорному продукту (VIIг). По данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , соединения (Vг) и (VIIг) образуются в соотношении 90:1.

Наряду с каталитическим действием кислот Льюиса, реакции дитиофосфорных кислот с  $\alpha$ -олефинами можно ускорить также путем использования ультразвукового облучения, воздействие которого на реакционные смеси сопровождается самопроизвольным возрастанием температуры [17, 18], как правило, до 170°C, поэтому для проведения реакций в этих условиях использовали реактор с рубашкой, охлаждаемой проточной водой. Найдено, что гексадецен-1 (IVa) реагирует с кислотой (IIa) под воздействием ультразвукового облучения низкой частоты (22 кГц, мощность 400 Вт) при 60°C существенно быстрее – в течение 30 мин. Продукты (Va) и (VIIa) образуются с суммарным выходом 74%. Отметим совпадение физико-химических дан-



ных и параметров спектров ЯМР аддуктов (Va) и (VIIa), полученных в условиях ультразвукового облучения и в присутствии хлорида цинка. Таким образом, применение ультразвукового облучения при осуществлении описываемых реакций, как и использование катализаторов льюисового типа, приводит к снижению температуры и сокращению времени реакции при удовлетворительных выходах целевых аддуктов.

В заключение следует отметить, что 2-метилпентен-1 по реакционной способности в реакциях с дитиофосфорными кислотами превосходит октен-1 (эти олефины практически соизмеримы по длине алкильных заместителей), а также гексадецен-1 и октадецен-1. В последних случаях длина алкильного заместителя влияет на активность олефинов существенно. Полученные результаты в целом согласуются с более высокой активностью винилиденных  $\alpha$ -олефинов по сравнению с  $\alpha$ -олефинами линейного строения в реакциях электрофильного присоединения [19], что обусловлено более высоким донорным индуктивным влиянием двух алкильных заместителей у двойной связи винилиденных  $\alpha$ -олефинов. Полученные данные могут быть полезными при изучении реакций тиофосфорилирования тиокислотами четырехкоординированного фосфора высших промышленных олефинов, представляющих собой сложную смесь олефинов различного строения и реакционной способности [20–22].

#### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Tensor 27 (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) в виде жидких пленок между пластинами KBr или таблеток. Химические сдвиги ядер  $^{31}\text{P}$  соединений фосфора измерены на спектрометре Bruker CXP-100 с рабочей частотой 36.47 МГц относительно 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Положительному значению химического сдвига  $\delta_{\text{P}}$  соответствует смещение в слабое поле. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance-400 с рабочей частотой 400 МГц и Bruker Avance-600 (600 МГц) в растворах  $\text{CDCl}_3$ . Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометре Bruker Avance-600 (100.6 МГц) в растворах  $\text{CDCl}_3$ . Масс-спектры электронного удара и химической ионизации записаны на масс-спектрометрах Finnigan MAT-212 и Trace MS Finnigan MAT.

***O,O*-Диэтил-S-1,1-диметилбутилдитиофосфат (III).** а. К раствору 2.2 г кислоты (IIa) в 1 мл безвод-

ного бензола при перемешивании в токе сухого аргона при 20°C прибавляли по каплям раствор 1.0 г пентена (I) в 2 мл бензола. Раствор перемешивали 6 сут при 20°C. Смесь выпаривали при 40°C 1 ч при 0.5 мм рт. ст. и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. Получено 3.1 г (97%) дитиофосфата (III), перегонкой которого выделено 2.4 г (75%) продукта (III) с т. кип. 102–103°C (0.04 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5052. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2955 ср, 2920 с, 2850 с [ $\nu_{\text{ас,с}}(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_{\text{ас,с}}(\text{CH}_2)$ ], 1468 ср [ $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 1390 ср [ $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$ ], 1021 о. с (POC), 966 с (OC–C), 664 ср (P=S), 593 сл. ш (P–S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (J, Гц): 0.93 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3), 1.38 т [6H,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3], 1.49 с (6H,  $\text{CH}_3\text{CCH}_3$ ), 1.68 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.28 д. к [4H,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3,  $^3J_{\text{PH}}$  10.5]. Найдено, %: C 44.66; H 9.07; P 11.23; S 23.99.  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PS}_2$ . Вычислено, %: C 44.72; H 8.57; P 11.46; S 23.72.

б. Смесь 1.1 г кислоты (IIa) и 1.0 г пентена (I), приготовленную в токе сухого аргона при 20°C, нагревали 2 ч при 80°C при перемешивании. После охлаждения до 20°C смесь выпаривали при 40°C 1 ч при 0.5 мм рт. ст. и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. Выход 1.4 г (88%) дитиофосфата (III). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  90.2 м. д. Найдено, %: C 44.43; H 8.69; P 11.33; S 24.01.  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PS}_2$ . Вычислено, %: C 44.72; H 8.57; P 11.46; S 23.72.

в. К 1.1 г кислоты (IIa) при перемешивании в токе сухого аргона при 20°C прибавляли 0.1 г (0.5 мас% )  $\text{ZnCl}_2$ . К смеси при перемешивании в токе сухого аргона при 20°C прибавляли 0.5 г пентена (I). Смесь перемешивали 8 ч при 20°C, выпаривали при 40°C 1 ч при 0.5 мм рт. ст. и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. Выход 1.5 г (94%). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{\text{P}}$  90.6 м. д. Найдено, %: C 44.53; H 8.33; P 11.57; S 23.44.  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PS}_2$ . Вычислено, %: C 44.72; H 8.57; P 11.46; S 23.72.

***O,O*-Диэтил-S-2-метилпентадецилдитиофосфат (Va) и *O,O*-диэтил-S-1,1-диметилтетрадецилдитиофосфат (VIIa).** а. Смесь 5.0 г кислоты (IIa) и 6.0 г перегнанного над натрием гексадецена (IVa) с примесью пентадецена-1 (VIa) и 0.1 г (2.0 мас%)  $\text{ZnCl}_2$  нагревали 2 ч при 80°C. Смесь разбавляли 10 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  и промывали тремя порциями воды по 10 мл. Органический слой отделяли и сушили с помощью хлорида кальция. После отделения осушителя фильтрат выпаривали при 40°C 1 ч при 0.5 мм рт. ст. и 1 ч при 0.06 мм рт. ст. Получено 7.7 г (70%) смеси дитиофосфатов (Va) и (VIIa), 4.0 г которой хроматографировали на колонке (силикагель, элюент – петролейный эфир с т. кип. 70–100°C). Выделено 2.3 г продуктов (Va) и (VIIa),  $R_f$  0.07 (петролейный эфир),  $n_D^{20}$  1.4662. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ :

2956 ср, 2924 с, 2854 с [ $\nu_{\text{ас,с}}(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_{\text{ас,с}}(\text{CH}_2)$ ], 1466 ср [ $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 1389 ср [ $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$ ], 1019 о. с (РОС), 958 с (ОС-С), 662 ср (P=S), 599 сл. ш (P-S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.87 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8), 1.25 уш. с (12H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 1.35 т [6H,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2], 1.39 д [3H,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{SP}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8], 1.59 м (2H,  $\text{PSCCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.66 м (2H,  $\text{PSCCH}_2\text{C}$ ), 2.87 д. т (2H,  $\text{PSCCH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.7,  $^3J_{\text{PH}}$  23.9), 3.31 д. т. к [1H,  $\text{PSCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9,  $^3J_{\text{PH}}$  13.8],  $\delta_1$  4.11 и  $\delta_2$  4.18 [два м, 4H,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}$ ]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (в скобках приведен вид сигнала в режиме  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 14.1 с (к) ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{HC}}$  124.4), 15.1 д (д. к) ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  8.4,  $^1J_{\text{HC}}$  127.4), 22.7 с (т) ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{HC}}$  124.4), 27.1 с (т) ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SP}$ ,  $^1J_{\text{HC}}$  121.4), 29.7 уш. с (т) ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ,  $^1J_{\text{HC}}$  125.0), 32.0 с (т) ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{HC}}$  125.0), 38.2 д (т. д) ( $\text{PSCCH}_2$ ,  $^1J_{\text{HC}}$  126.2,  $^3J_{\text{PC}}$  4.0), 41.0 д (д. д) ( $\text{PSCCH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  5.0), 41.3 д (д. д) ( $\text{PSCCH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  5.1), 46.3 д (д. д) [ $\text{PSCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{HC}}$  144.2,  $^3J_{\text{PC}}$  3.6],  $\delta_1$  63.68 два д (два т. д) [ $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{HC}}$  147.8,  $^3J_{\text{PC}}$  4.8] и  $\delta_2$  63.72 два д (два т. д) [ $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}$ ,  $^1J_{\text{HC}}$  147.8,  $^3J_{\text{PC}}$  5.4]. Найдено, %: С 58.79; Н 10.24; Р 7.71; S 15.91.  $\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{PS}_2$ . Вычислено, %: С 58.49; Н 10.58; Р 7.55; S 15.58.

б. Смесь 1.9 г кислоты (IIa) и 2.3 г гексадецена-1 (IVa) с примесью пентадецена-1 (VIa) облучали ультразвуком (22 кГц, 400 Вт) в реакторе с рубашкой, охлаждаемой проточной водой и обратным холодильником, при 60°C в течение 30 мин. Смесь после охлаждения до 20°C выпаривали 1 ч в вакууме (0.02 мм. рт. ст.) при 50°C. В остатке получено 3.1 г (74%) смеси дитиофосфатов (Va) и (VIIa). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{р}}$ , м. д.: 94.4 и 90.3 в соотношении 3:1. Найдено, %: С 54.32; Н 10.80, Р 7.71; S 15.84.  $\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{PS}_2$ . Вычислено, %: С 58.49; Н 10.58; Р 7.55; S 15.58.

О,О-Диизопропил-S-2-метилпентадецилдитиофосфат (Vб) и О,О-диизопропил-S-1,1-диметилтетрадецилдитиофосфат (VIIб). Получены аналогично по методу а из 3.4 г кислоты (IIб), 3.6 г гексадецена (IVa) с примесью пентадецена-1 (VIa) и 0.1 г (2.9 мас%)  $\text{ZnCl}_2$ . Выход 5.0 г (71%), 2.2 г хроматографировали на колонке (силикагель, петролейный эфир с т. кип. 40–70°C),  $R_f$  0.44 (петролейный эфир),  $n_D^{20}$  1.4715. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2978 ср, 2924 с, 2854 с [ $\nu_{\text{ас,с}}(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_{\text{ас,с}}(\text{CH}_2)$ ], 1466 ср [ $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 1385 ср, 1374 ср [ $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{\text{тем}}$ ], 972 о. с (РОС), 655 ср (P=S), 549 ср (P-S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.90 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1), 1.28 уш. с [22H,  $\text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{C}$ ], 1.36 м (1H,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1), 1.40 д [12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOP}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1], 1.52 д [3H,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{SP}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7], 1.60 м (2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,

$^3J_{\text{HH}}$  6.7), 1.71 м (2H,  $\text{PSCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7), 2.05 д. т (2H,  $\text{PSCCH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7), 2.88 д. т (2H,  $\text{PSCCH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6,  $^3J_{\text{PH}}$  14.7), 3.38 д. т. к [1H,  $\text{PSCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.7,  $^3J_{\text{PH}}$  7.1], 4.83 м [2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOP}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1], 4.92 м [2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOP}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1]. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{р}}$ , м. д.: 92.8 и 87.3 в соотношении 11:1.

О,О-Диизопропил-S-2-метилгептадецилдитиофосфат (Vв) и О,О-диизопропил-S-1,1-диметилгексадецилдитиофосфат (VIIв). Получены аналогично из 7.0 г кислоты (IIб), 8.3 г октадецена (IVб) с примесью гептадецена (VIб) и 0.2 г (2.9 мас%)  $\text{ZnCl}_2$ . Выход 12.5 г (82%), 3.9 г очищали с помощью прибора для молекулярно-пленочной перегонки при температуре термозлемента 125°C (0.04 мм. рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4581. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2977 ср, 2924 ср, 2853 ср [ $\nu_{\text{ас,с}}(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_{\text{ас,с}}(\text{CH}_2)$ ], 1466 ср [ $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 1384 ср, 1375 ср [ $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{\text{тем}}$ ], 981 с, 875 с (РОС), 655 ср (P=S), 548 ср (P-S). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{р}}$ , м. д.: 92.7 и 87.3 в соотношении 2:1. Масс-спектр (ЭУ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 466.3 (1) [ $M$ ] $^+$ , 451.0 (1) [ $M - \text{Me}$ ] $^+$ , 423 (1) [ $M - \text{Pr}-i$ ] $^+$ . Найдено, %: С 61.42; Н 11.37; Р 6.74; S 13.67.  $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{O}_2\text{PS}_2$ . Вычислено, %: С 61.75; Н 11.04; Р 6.64; S 13.71.  $M$  466.

О,О-диизопропил-S-2-метилгептилдитиофосфат (Vг) и О,О-диизопропил-S-1,1-диметилгексилдитиофосфат (VIIг). Получены аналогично из 7.0 г кислоты (IIб), 3.6 г октена (IVв) с примесью гептена (VIв) и 0.2 г (2.9 мас%)  $\text{ZnCl}_2$ . Выход 7.1 г (66%), 1.8 г хроматографировали на колонке (силикагель, элюент –  $\text{MeCN}$ ),  $R_f$  0.86 ( $\text{MeCN}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2978 о. с, 2931 о. с, 2879 с [ $\nu_{\text{ас,с}}(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_{\text{ас,с}}(\text{CH}_2)$ ], 1464 ср [ $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$ ], 1385 ср [ $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$ ], 1101 с (РОС), 972 о. с. ш (РОС), 652 ср (P=S), 513 сл (P-S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.90 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6), 1.28 уш. с (8H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 1.37 д {12H, [ $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$ ] $_2\text{P}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  5.1}, 1.52 д [3H,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{SP}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.2], 1.60 м (2H,  $\text{PSCCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.76 м (2H,  $\text{PSCCH}_2\text{C}$ ), 2.79 м (2H,  $\text{PSCCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.39 м [1H,  $\text{PSCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ], 4.84 и 4.90 два м {4H, [ $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$ ] $_2\text{P}$ }. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\text{MeCN}$ ,  $\delta_{\text{р}}$ , м. д.: 93.8 и 90.8 в соотношении 99:1. Найдено, %: С 51.37; Н 9.73; Р 9.88; S 19.56.  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{PS}_2$ . Вычислено, %: С 51.50; Н 9.60; Р 9.49; S 19.60.

О,О-Диизобутил-S-2-метилгептилдитиофосфат (Vд) и О,О-диизобутил-S-1,1-диметилгексилдитиофосфат (VIIд). Получены аналогично из 10.0 г кислоты (IIв), 4.6 г октена (IVв) с примесью гептена (VIв) и 0.1 г (1.0 мас%)  $\text{ZnCl}_2$ . Выход 9.3 г (63%), 4.5 г хроматографировали на колонке (силикагель, элюент –  $\text{Et}_2\text{O}$ ),  $R_f$  0.82 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ),  $n_D^{20}$  1.4350. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2960 о. с, 2931 о. с,



2878 с [ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ], 1469 см [ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ], 1393 см, 1369 [ $\delta_s(\text{CH}_3)_2\text{C}_{\text{gem}}$ ], 998 о. с. ш (POC), 963 см (OC–C), 854 см. ш [ $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ ], 666 см (P=S), 553 см (P–S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (J, Гц): 0.90 т (3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2), 0.97 уш. с [8H, C( $\text{CH}_2$ ) $_4$ C], 0.99 д {12H, [( $\text{CH}_3$ ) $_2$ CHCH $_2$ O] $_2$ P,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2}, 1.31 м [2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SP}$ ; 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(H)SP}$ ], 1.42 д [3H,  $\text{CH}_3\text{C(H)SP}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6], 1.52 м {2H, [( $\text{CH}_3$ ) $_2$ CHCH $_2$ O] $_2$ P}, 1.61 м (2H, PSCNCH $_2$ CH $_2$ ), 1.76 м (2H, PSCNCH $_2$ C), 2.99 м (2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SP}$ ), 3.35 д. т. к [1H, PSCN(CH $_3$ )CH $_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6,  $^3J_{\text{PH}}$  13.2], 3.83 и 3.91 два м {4H, [( $\text{CH}_3$ ) $_2$ CHCH $_2$ O] $_2$ P,  $^3J_{\text{HH}}$  6.0}. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: 94.9 и 92.5 в соотношении 1.5:1.0. Масс-спектр (ХИ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$  %): 355.3 (17) [ $M + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 55.35; H 9.73; P 8.47; S 17.82.  $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 54.20; H 9.98; P 8.74; S 18.05.  $M$  354.3.

### Список литературы

- [1] Пудовик А.Н., Гурьянова И.В., Ишмаева Э.А. // Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1968. Кн. 19. 848 с.
- [2] Черкасов Р.А. // Реакционная способность органических соединений. М.: Наука, 1978. С. 107.
- [3] Мельников Н.Н., Швецова-Шилова К.Д. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 86. С. 543.
- [4] Мельников Н.Н., Швецова-Шилова К.Д. // ЖОХ. 1953. Т. 23. Вып. 7. С. 1352.
- [5] Norman G.R., LeSuer W.M., Mastin T.W. // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol. 74. P. 161.
- [6] Bacon W.E., LeSuer W.M. // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. P. 670.
- [7] Norman G.R., LeSuer W.M., Mastin T.W. Пат. 2802856 (1957). США // С. А. 1958. Vol. 52. N 1201.
- [8] Bacon W.E., Meinhardt N.A., LeSuer W.M. // J. Org. Chem. 1960. Vol. 25. P. 1993.
- [9] Loughran G.A., Hook E.O. Пат. 2794821 (1973). США // РЖХим. 1959. 16413П.
- [10] Hopkins T.R., Vogel P.W. // J. Am. Chem. Soc. 1956. Vol. 78. P. 4447.
- [11] Scott C.B., Menefee A., Alford D.O. // J. Org. Chem. 1957. Vol. 22. P. 789.
- [12] Crutchfield M.M., Dungan C.H., Letcher J.H., Mark V., Van Wazer J.R. // Topics in phosphorus chemistry. P $^{31}$  Nuclear magnetic resonance. New York: John Wiley and Sons, 1967. Vol. 5. 492 p.
- [13] Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983. 272 с.
- [14] Низамов И.С., Попович Я.Е., Низамов И.Д., Альфонсов В.А., Черкасов Р.А. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 6. С. 1051.
- [15] Низамов И.С., Софронов А.В., Низамов И.Д., Черкасов Р.А., Никитина Л.Е. // ЖОХ. 2007. Т. 43. Вып. 4. С. 621.
- [16] Софронов А.В., Низамов И.С., Альметкина Л.А., Никитина Л.Е., Фатыхова Д.Г., Зеленихин П.В., Ильинская О.Н., Черкасов Р.А. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 7. С. 1101.
- [17] Маргулис М.А. // ЖФХ. 1976. № 1. Т. 50. С. 1.
- [18] Lorimer J.P., Mason T.J. // Chem. Soc. Rev. 1987. Vol. 16. P. 239.
- [19] Юровская М.А., Куркин А.В. Основы органической химии. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2010. 236 с.
- [20] Низамов И.С., Ермолаев Е.С., Сергеевко Г.Г., Низамов И.Д., Батыева Э.С., Альфонсов В.А., Черкасов Р.А. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 1930.
- [21] Низамов И.С., Ермолаев Е.С., Попович Я.Е., Сергеевко Г.Г., Низамов И.Д., Батыева Э.С. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 2007. Т. 50. № 12. С. 121.
- [22] Nizamov I.S., Yermolaev Ye.S., Nizamov I.D., Sergeenko G.G., Bateva E.S., Alfonsov V.A. // Chem. Techn.: An Indian Journal. 2007. Vol. 2. N 3. [http://tsijournals.com/ctajj/Vol\\_2\\_3/Abs08.html](http://tsijournals.com/ctajj/Vol_2_3/Abs08.html).