

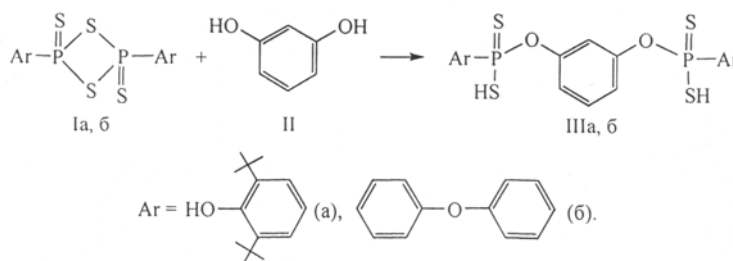
РЕАКЦИЯ 2,4-ДИАРИЛ-1,3-ДИТИА-2,4-ДИФОСФЕТАН-2,4-ДИСУЛЬФИДОВ С РЕЗОРЦИНОМ

© И. С. Низамов,^{1,2*} Л. А. Альметкина,² Г. Р. Сабирзянова,² Е. Н. Никитин,²
А. Р. Бурилов,¹ М. А. Пудовик¹

¹Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук
Россия, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8; e-mail: isnizamov@mail.ru
²Казанский (Приволжский) федеральный университет

Бисдитиофосфоновые кислоты, содержащие две α,ω-дитиофосфорильные группы [1, 2], представляют интерес в качестве поданодоподобных соединений в реакциях замещения, внедрения, присоединения и комплексообразования и для создания на их основе антиоксидантов для полимеров, антиокислительных присадок к смазочным маслам, ингибиторов коррозии, экстрагентов ионов металлов и т. п. [3–9]. Для получения бисдитиофосфоновых кислот используют реакции 2,4-диалкил- или диарил-1,3-дитиа-2,4-дифосфетан-2,4-дисульфидов с гликолями [1–8]. В то же время пирокатехин при взаимодействии с 2,4-диферроцил-1,3-дитиа-2,4-дифосфетан-2,4-дисульфидом образует 1,3,2-диоксафос-

фолановое производное [10], которое, на наш взгляд, является вторичным продуктом, образовавшимся при десульфировании первичной фениленбисдитиофосфоновой кислоты. В отличие от этого резорцин (II), как нами установлено, реагирует с 2,4-диарил-1,3-дитиа-2,4-дифосфетан-2,4-дисульфидами (Ia, б) в бензоле при 20°C в течение 10 сут (Ia) или при 60°C в течение 2 ч (Iб) с образованием O,O'-(бензол-1,3-диил)бис(арилдитиофосфоновых) кислот (IIIa, б) в виде твердых веществ. В спектрах ЯМР ³¹P кислот (IIIa, б) содержится по одному сигналу в области, характерной для дитиофосфоновых кислот [11], δ_p 88.1 и 87.9 м. д. соответственно.



O,O'-(Бензол-1,3-диил)бис(3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновая) кислота (IIIa). К суспензии 0.6 г фосфетана (Ia) в 15 мл безводного бензола в токе сухого аргона при 20°C прибавляли порциями 0.11 г резорцина (II). Смесь перемешивали при 20°C в течение 8 ч, фильтровали, фильтрат упаривали при 40°C 1 ч при 0.5 мм рт. ст. и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. В остатке получено 0.6 г (85%) кислоты (IIIa) с т. пл. 80–81°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3618 ср (H–O), 3085 сл (C–H, Ar),

2959 с, 2913 с, 2872 ср [ν_{as,s}(CH₃)], 2538 сл. ш (S–H), 2437 сл. ш (S–H), 1594 ср, 1478 с (C=C, Ar), 1429 о. с [δ_{as}(CH₃)], 1364 ср [δ_s(CH₃)], 1111 с, 1119 о. с [(P)O–C], 973 с (O–C), 660 ср (P=S), 595 ср (P–S). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.47 и 1.50 оба с [по 18H, (CH₃)₃C], 2.59 м (2H, PSH), 5.03 м (2H, HO), 6.42 т (1H, 2-C₆H₄O₂P, ⁴J_{HP} 2.2), 6.69 т (1H, 5-C₆H₄O₂P, ³J_{HH} 8.3), 7.07 и 7.13 два д (2H, 4,6-C₆H₄O₂P, ³J_{HH} 8.3), 7.83 и 7.92 два д (4H, 2,6-C₆H₄P, ³J_{PH} 15.9). Масс-спектр (ЭУ), m/z (I_{отн}, %): 711 (5) [M]⁺. Найде-

Поступило в Редакцию 9 июня 2011 г.

но, %: С 57.32; Н 6.44; Р 8.63; S 16.43. $C_{34}H_{48}O_4P_2S_4$. Вычислено, %: С 57.44; Н 6.81; Р 8.71; S 16.04. *M* 711.0.

О,О'- (Бензол-1,3-диил)бис(4-феноксифенил-дитиофосфовая) кислота (ШБ). Получали аналогично из 1.0 г фосфетана (I6) и 0.21 г резорцина (II). Выход 0.8 г (67%), т. пл. 46–48°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3064 сл, 3030 сл (C–H, Ar), 2352 сл. ш (S–H), 1584 о. с, 1488 о. с (C=C, Ar), 1122 с [(P)O–C], 930 о. с. ш (O–C), 695 с (P=S), 520 ср (P–S). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.19 м (2H, PSH), 6.94 два д (4H, 3,5- C_6H_2O , $^3J_{HH}$ 7.4), 7.02 два д (4H, 3,5- C_6H_2P , $^3J_{HH}$ 7.9), 7.18 два д (2H, 4- C_6HO , $^3J_{HH}$ 7.4), 7.34 д. д (4H, 2,6- C_6H_2O , $^3J_{HH}$ 7.4), 7.83 д. д (4H, 2,6- C_6H_2P , $^3J_{HH}$ 7.9, $^3J_{PH}$ 13.4). Масс-спектр (MALDI TOF), *m/z*: 638 [*M*]⁺. Найдено, %: С 56.20; Н 3.91; Р 9.40; S 20.46. $C_{30}H_{24}O_4P_2S_4$. Вычислено, %: С 56.41; Н 3.79; Р 9.70; S 20.08. *M* 638.7.

ИК спектры записаны на инфракрасном Фурье-спектрометре Bruker Vector 22 (таблетка или суспензия в вазелиновом масле, KBr). Спектры ЯМР 1H получены на спектрометре Bruker Avance-600 (600 МГц) в $CDCl_3$; спектры ЯМР ^{31}P – на приборе Bruker CXR-100 (36.5 МГц) относительно внешнего стандарта (85%-ная H_3PO_4) в бензоле. Масс-спектры электронного удара зарегистрированы на приборе DFS Thermo Electron Corporation (70 эВ, прямой ввод). Масс-спектры MALDI TOF получены на масс-спектрометре Ultraflex Bruker (УФ лазер, 337 нм, матрица – 1,8,9-тригидроксиантрацен).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00264-а).

Список литературы

- [1] Кутырев Г.А., Королёв О.С., Сафиуллина Н.Р., Яркова Э.Г., Лебедева О.Е., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н. // ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 6. С. 1227.
- [2] Черезова Е.Н., Мукменёва Н.А., Черкасова О.А., Жаркова В.М. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 8. С. 1915.
- [3] Мукменёва Н.А., Черкасова О.А., Черезова Е.Н. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 12. С. 2696.
- [4] Низамов И.С., Попович Я.Е., Низамов И.Д., Габдуллина Г.Т., Черкасов Р.А. // ЖОРХ. 2007. Т. 43. Вып. 12. С. 1866.
- [5] Nizamov I.S., Martiyanov Ye.M., Nizamov I.D., Gafurliya A.N., Cherkasov R.A. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2008. Vol. 183. P. 594.
- [6] Низамов И.С., Габдуллина Г.Т., Альметкина Л.А., Низамов И.Д., Черкасов Р.А. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 7. С. 1228.
- [7] Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р., Евсеева Н.С., Низамов И.С., Низамов И.Д. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 1. С. 158.
- [8] Nizamov I.S., Gabdullina G.T., Nizamov I.D., Nikitin Ye.N., Al'metkina L.A., Cherkasov R.A. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2010. Vol. 185. P. 732.
- [9] Зиятдинова Г.К., Будников Г.К., Самизуллин А.И., Габдуллина Г.Т., Софронов А.В., Альметкина Л.А., Низамов И.С., Черкасов Р.А. // ЖАХ. 2010. Т. 65. Вып. 12. С. 1302.
- [10] Foreman M.R.St.J., Novosad J., Slawin A.M.Z., Woollins D.J. // Chem. Soc. Dalton Trans. 1997. N 8. P. 1347.
- [11] Crutchfield M.M., Dungan C.H., Letcher J.H., Mark V., Van Wazer J.R. Topics in phosphorus chemistry. P^{31} Nuclear magnetic resonance / Eds M. Grayson, E.J. Griffith. New York: Wiley and Sons, 1967. Vol. 5. 492 p.