

В. А. Осянин\*, Е. А. Ивлева, Ю. Н. Климочкин

## РЕАКЦИИ 2-ГИДРОКСИМЕТИЛФЕНОЛОВ С РЕАГЕНТОМ ЛАУССОНА

При взаимодействии 2-гидроксиметилфенолов и реагента Лауссона получены 2-(4-метоксифенил)-4*H*-1,3,2-бензоксатиафосфинин-2-сульфиды. В качестве интермедиатов предполагается образование высокорекционноспособных *o*-метиленихинонов.

**Ключевые слова:** 2-гидроксиметилфенолы, *o*-метиленихиноны, 2-(4-метоксифенил)-4*H*-1,3,2-бензоксатиафосфинин-2-сульфиды, реагент Лауссона.

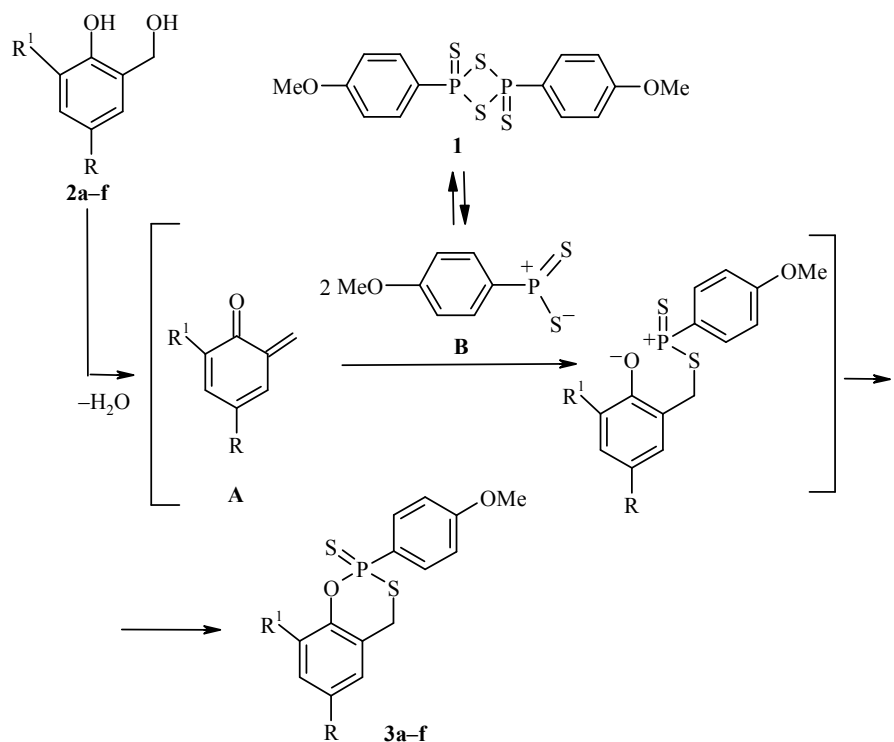
Реагент Лауссона **1** наряду с P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> широко используется для введения атома серы в различные органические соединения: альдегиды, кетоны, амиды, спирты, азотсодержащие гетероциклы и др. [1, 2]. В то же время в случае полифункциональных субстратов, содержащих два нуклеофильных или один нуклеофильный и один электрофильный центры, возможно образование P,S-содержащих гетероциклических систем, включающих фрагмент реагента Лауссона [3–5]. Ранее было показано [6–8], что при взаимодействии различных предшественников *o*-метиленихинонов нафталинового ряда с реагентом Лауссона образуется система 1*H*-нафто[1,2-*e*]-[1,3,2]оксатиафосфинин-2-сульфида, производные которой являются перспективными гербицидами [9]. Однако получение 4*H*-1,3,2-бензоксатиафосфинин-2-сульфидов из 2-гидроксиметилфенолов в литературе не описано.

Реакции между 2-гидроксиметилфенолами **2a–h** и реагентом Лауссона **1** проводили в кипящем *o*-ксилоле. Механизм реакции, по-видимому, включает термическое генерирование *o*-метиленихинона **A** при дегидратации 2-гидроксиметилфенола и последующее 1,4-присоединение к нему мономерной формы **B** реагента Лауссона.

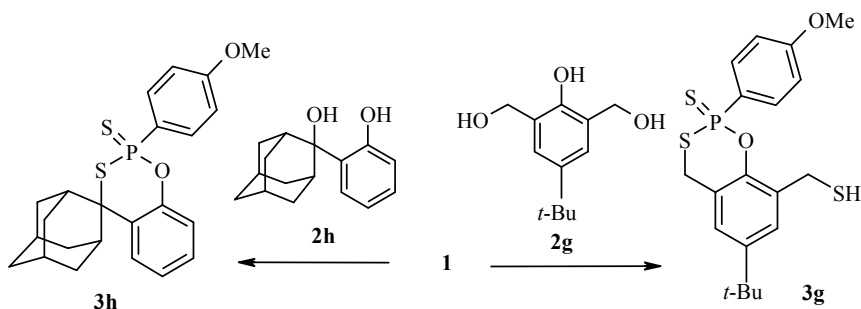
В случае 4-*трет*-бутил-2,6-бис(гидроксиметил)фенола (**2g**), помимо образования цикла, происходит замена гидроксиметильной группы на меркаптометильную (соединение **3g**). Взаимодействие пространственно экранированного 2-(2-гидроксифенил)-2-адамантанола (**2h**) с реагентом Лауссона приводит к спироциклическому 4*H*-1,3,2-бензоксатиафосфинин-2-сульфиду **3h**.

Неизвестные адамантилзамещённые 2-гидроксиметилфенолы синтезированы формилированием по Даффу соответствующих адамантилфенолов с последующим восстановлением салициловых альдегидов NaBH<sub>4</sub>.

По данным хромато-масс-спектрометрии, основным конкурирующим процессом, снижающим выход целевых 4*H*-1,3,2-бензоксатиафосфинин-2-сульфидов, является образование 2-сульфанилметилфенолов из исходных спиртов, которые являются менее эффективными предшественниками *o*-метиленихинонов.



**2, 3 a** R = Br, R<sup>1</sup> = H, **b** R = Cl, R<sup>1</sup> = H, **c** R = R<sup>1</sup> = *t*-Bu, **d** R = NO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H,  
**e** R = Me, R<sup>1</sup> = 1-Ad, **f** R = 1-Ad, R<sup>1</sup> = Br



В ИК спектрах сульфидов **3a-h** присутствуют полосы валентных колебаний связей C=C в ароматических кольцах (1589–1601), а также связей P–C в области 1450–1477 см<sup>-1</sup> [8].

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H протоны метоксигруппы проявляются в виде синглета в области 3.81–3.86 м. д. Протоны метиленового звена проявляются в виде сложного мультиплета в области 3.77–4.48 м. д. за счёт вицинального расщепления на атоме фосфора. Для ароматических протонов в *орто*-положении к атому фосфора характерно расщепление в виде дублета дублетов с <sup>3</sup>J = 14.2–14.7 за счёт вицинального взаимодействия с атомом фосфора и с <sup>3</sup>J = 8.6–9.0 Гц за счёт взаимодействия с соседними атомами водорода. Для протонов в *мета*-положении к атому фосфора <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub> = 3.5–3.8 Гц.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (400 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт TMC, масс-спектры – на приборе Finnigan Trace DSQ, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000.

**3-(1-Адамантил)-2-гидрокси-5-метилбензальдегид.** В 185 мл уксусной кислоты суспендируют 22 г (90 ммоль) 2-(1-адамантил)-4-метилфенола и 25.2 г (180 ммоль) уротропина, смесь нагревают до кипения и добавляют 36 мл воды. Полученный раствор кипятят 6 ч, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Получают 17 г (69%) альдегида в виде светло-жёлтых кристаллов, т. пл. 121–122 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3200–2500 (ОН), 2908, 2851 (CH Ad), 1647 (C=O), 1616, 1454, 1416, 1366, 1327, 1273, 1246, 1223, 1165, 1084, 764. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.77 (6H, уш. с, H Ad); 2.07 (3H, уш. с, H Ad); 2.12 (6H, уш. с, H Ad); 2.31 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.14 и 7.26 (2H, д,  $^4J = 2.2$ , H-4,6); 9.80 (1H, с, ОН); 11.63 (1H, с, СНО). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 270  $[\text{M}]^+$  (100), 252  $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$  (7), 227 (8), 213 (30), 185 (13), 176 (9), 165 (10), 149 (27). Найдено, %: C 80.02; H 8.16.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 79.96; H 8.20.

**6-(1-Адамантил)-2-гидроксиметил-4-метилфенол (2e).** К суспензии 15 г (55 ммоль) 3-(1-адамантил)-2-гидрокси-5-метилбензальдегида в 250 мл этанола добавляют 3 г (55 ммоль) метилата натрия и 7.5 г (200 ммоль)  $\text{NaBH}_4$ . Смесь перемешивают при комнатной температуре 3 ч, выливают при перемешивании в 250 мл 10% уксусной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из толуола. Выход 10 г (67%), т. пл. 146–148 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3400–2700 (ОН), 2905, 2847 (CH Ad), 1477, 1454, 1342, 1285, 1227, 1161, 1107, 1076, 1030, 976, 856. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.77 (6H, уш. с, H Ad); 2.06 (3H, уш. с, H Ad); 2.13 (6H, уш. с, H Ad); 2.23 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.80 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.69 и 6.98 (2H, д,  $^4J = 2.0$ , H-3,5); 7.48 (1H, уш. с, ОН). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 272  $[\text{M}]^+$  (20), 254  $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$  (100), 239  $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3]^+$  (17), 211  $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3 - \text{CO}]^+$  (19), 159 (19), 135  $[\text{Ad}]^+$  (24), 134 (28). Найдено, %: C 79.44; H 8.92.  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 79.37; H 8.88.

**5-(1-Адамантил)-3-бром-2-гидроксибензальдегид.** Раствор 9.2 г (30 ммоль) 4-(1-адамантил)-2-бромфенола и 8.4 г (60 ммоль) уротропина в 70 мл уксусной кислоты нагревают до кипения и добавляют 12 мл воды, кипятят 6 ч, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из толуола. Получают 5.05 г (50%) альдегида в виде жёлтых кристаллов, т. пл. 136–138 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2905, 2889, 2851 (CH Ad), 1655 (C=O), 1458, 1300, 1231, 1142, 698. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.71–1.81 (6H, м, H Ad); 1.87 (6H, уш. с, H Ad); 2.11 (3H, уш. с, H Ad); 7.46 и 7.78 (2H, д,  $^4J = 2.2$ , H-4,6); 9.83 (1H, с, ОН); 11.38 (1H, с, СНО). Масс-спектр (для изотопа  $^{79}\text{Br}$ ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 334  $[\text{M}]^+$  (34), 277 (17), 240 (5), 213 (7), 198 (18), 170 (100), 152 (12). Найдено, %: C 60.99; H 5.67.  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$ . Вычислено, %: C 60.91; H 5.71.

**4-(1-Адамантил)-6-бром-2-гидроксиметилфенол (2f).** К суспензии 4.8 г (14 ммоль) 5-(1-адамантил)-3-бром-2-гидроксибензальдегида в 100 мл этанола прибавляют 0.77 г (14 ммоль) метилата натрия и 1.63 г (43 ммоль)  $\text{NaBH}_4$ . Смесь перемешивают при комнатной температуре 3 ч и выливают в 100 мл 10% уксусной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из толуола. Выход 4.1 г (87%), т. пл. 147–149 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3433 (ОН), 3300–3100 (ОН), 2901, 2847 (CH Ad), 1477, 1450, 1358, 1312, 1242, 1177, 1111, 1014. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.69–1.78 (6H, м, H Ad); 1.84 (6H, уш. с, H Ad); 2.07 (3H, уш. с, H Ad); 4.77 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.41 (1H,

с, ОН); 7.12 и 7.37 (2Н, д,  $^4J = 2.2$ , Н-3,5). Масс-спектр (для изотопа  $^{79}\text{Br}$ ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 336  $[\text{M}]^+$  (11), 318  $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$  (100), 240  $[\text{M} - \text{Br} - \text{OH}]^+$  (19), 239  $[\text{M} - \text{Br} - \text{H}_2\text{O}]^+$  (19), 182 (21), 170 (32), 153 (23), 135  $[\text{Ad}]^+$  (18). Найдено, %: С 60.48; Н 6.32.  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$ . Вычислено, %: С 60.54; Н 6.28.

**6-Бром-2-(4-метоксифенил)-4Н-1,3,2-бензоксатиафосфинин-2-сульфид (3а).** В 30 мл *о*-ксилола суспендируют 1 г (4.9 ммоль) 4-бром-2-гидрокси-метилфенола **2а** и 2 г (4.9 ммоль) реагента Лауссона **1**. Полученную смесь кипятят при перемешивании 3 ч, растворитель отгоняют в вакууме, остаток растворяют при кипении в 15 мл метанола и охлаждают до комнатной температуры. Нерастворившуюся часть отфильтровывают, фильтрат выдерживают в течение 1 сут при  $-20$  °С. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола. Получают 0.97 г (51%) соединения **3а** в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 116–118 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1601 (C=C), 1566, 1501, 1474 (P–C аром.), 1304, 1269, 1227, 1177, 1115, 1026, 918, 841, 690, 640, 625. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.86 (3Н, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.94–4.12 (2Н, м,  $\text{CH}_2$ ); 6.98 (2Н, д, д,  $^3J = 9.0$ ,  $^4J_{\text{P-H}} = 3.7$ , Н-3',5'); 7.01 (1Н, д,  $^3J = 8.8$ , Н-8); 7.36 (1Н, д,  $^4J = 2.5$ , Н-5); 7.43 (1Н, д, д,  $^3J = 8.8$ ,  $^4J = 2.5$ , Н-7); 7.92 (2Н, д, д,  $^3J_{\text{P-H}} = 14.4$ ,  $^3J = 9.0$ , Н-2',6'). Масс-спектр (для изотопа  $^{79}\text{Br}$ ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 386  $[\text{M}]^+$  (7), 353  $[\text{M} - \text{SH}]^+$  (2), 247  $[\text{C}_7\text{H}_5\text{BrOPS}]^+$  (4), 231  $[\text{C}_7\text{H}_5\text{BrPS}]^+$  (17), 207 (13), 171  $[\text{C}_7\text{H}_8\text{OPS}_2]^+$  (10), 155 (22), 139 (100), 108  $[\text{C}_7\text{H}_8\text{O}]^+$  (14). Найдено, %: С 43.37; Н 3.15; S 16.59.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BrO}_2\text{PS}_2$ . Вычислено, %: С 43.42; Н 3.12; S 16.56.

**2-(4-Метоксифенил)-6-хлор-4Н-1,3,2-бензоксатиафосфинин-2-сульфид (3б)** получают аналогично соединению **3а** из 1 г (6.3 ммоль) 2-гидрокси-метил-4-хлорфенола **2б** и 2.55 г (6.3 ммоль) реагента Лауссона в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 91–93 °С (из смеси метанол–ДМФА), выход 0.95 г (44%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1601 (C=C), 1477 (P–C аром.), 1269, 1227, 1177, 1115, 1026, 922, 849, 802, 748, 690, 629. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.81 (3Н, с,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 4.15–4.23 (2Н, м,  $\text{CH}_2$ ); 7.11 (2Н, д, д,  $^3J = 8.7$ ,  $^4J_{\text{P-H}} = 3.8$ , Н-3',5'); 7.23 (1Н, д,  $^3J = 7.8$ , Н-7); 7.43 (1Н, д,  $^3J = 7.8$ , Н-8); 7.53 (1Н, с, Н-5); 7.90 (2Н, д, д,  $^3J_{\text{P-H}} = 14.2$ ,  $^3J = 8.7$ , Н-2',6'). Масс-спектр (для изотопа  $^{35}\text{Cl}$ ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 342  $[\text{M}]^+$  (100), 309  $[\text{M} - \text{SH}]^+$  (15), 278 (6), 187 (52), 172 (17), 170 (14), 155 (25), 139 (72). Найдено, %: С 48.98; Н 3.50; S 18.61.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClO}_2\text{PS}_2$ . Вычислено, %: С 49.05; Н 3.53; S 18.71.

**6,8-Ди-трет-бутил-2-(4-метоксифенил)-4Н-1,3,2-бензоксатиафосфинин-2-сульфид (3с)** получают аналогично соединению **3а** из 1 г (4.8 ммоль) 4,6-ди-трет-бутил-2-гидрокси-метилфенола (**2с**) и 1.96 г (4.8 ммоль) реагента Лауссона **1** в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 164–166 °С (из эфира), выход 0.63 г (31%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2966, 2950, 2904 ( $\text{CH}_{\text{Ad}}$ ), 1593 (C=C), 1500, 1477 (P–C аром.), 1407, 1299, 1184, 1026, 891, 779, 678. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.31 (9Н, с,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.38 (9Н, с,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 3.85 (3Н, с,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3.77–3.95 (2Н, м,  $\text{CH}_2$ ); 6.99 (2Н, д, д,  $^3J = 8.8$ ,  $^4J_{\text{P-H}} = 3.8$ , Н-3',5'); 7.09 и 7.36 (2Н, с, Н-5,7); 7.88 (2Н, д, д,  $^3J_{\text{P-H}} = 14.3$ ,  $^3J = 8.8$ , Н-2',6'). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 405  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  (52), 390  $[\text{M} - 2\text{CH}_3]^+$  (34), 281 (9), 234 (20), 219 (45), 203 (100), 187 (30), 173 (28), 161 (43), 145 (38), 57  $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$  (92). Найдено, %: С 62.87; Н 6.99; S 15.20.  $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{PS}_2$ . Вычислено, %: С 62.83; Н 6.95; S 15.25.

**2-(4-Метоксифенил)-6-нитро-4Н-1,3,2-бензоксатиафосфинин-2-сульфид (3д)** получают аналогично соединению **3а** из 1 г (5.9 ммоль) 4-нитро-2-гидрокси-метилфенола **2д** и 2.4 г (5.9 ммоль) реагента Лауссона **1** в виде жёлтых кристаллов с т. пл. 107–109 °С (из метанола), выход 1.17 г (56%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1589 (C=C), 1527 ( $\text{NO}_2$ ), 1477 (P–C аром.), 1346 ( $\text{NO}_2$ ), 1312, 1265, 1223, 1180, 1111, 1088, 937, 887, 744, 698. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.83 (3Н, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.31–4.48 (2Н, м,  $\text{CH}_2$ ); 7.13 (2Н, д, д,  $^3J = 8.6$ ,  $^4J = 3.7$ , Н-3',5'); 7.45 (1Н, д,  $^3J = 8.9$ , Н-8); 7.91 (2Н, д, д,  $^3J_{\text{P-H}} = 14.6$ ,  $^3J = 8.6$ , Н-2',6'); 8.24 (1Н, д, д,  $^3J = 8.9$ ,  $^4J = 2.7$ , Н-7); 8.38 (1Н, д,  $^4J = 2.7$ , Н-5). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 353  $[\text{M}]^+$  (87),

320 [M – SH]<sup>+</sup> (27), 288 (11), 182 (23), 171 (22), 155 (32), 139 (100), 108 [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup> (24). Найдено, %: С 47.64; Н 3.38; N 4.03; S 18.15. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 47.59; Н 3.42; N 3.96; S 18.11.

**8-(1-Адамантил)-6-метил-2-(4-метоксифенил)-4H-1,3,2-бензоксапиафосфинин-2-сульфид (3e)** получают аналогично соединению **3a** из 1 г (3.7 ммоль) соединения **2e** и 1.48 г (3.7 ммоль) реагента Лауссона **1** в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 190–191 °С (из смеси метанол–ДМФА), выход 1.01 г (60%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2901, 2849 (CH Ad), 1595 (C=C), 1566, 1500, 1450 (P–C аром.), 1294, 1261, 1196, 1180, 1143, 1113, 1030, 908, 893, 827, 719, 699, 640. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.71 (6H, с, H Ad); 2.00–2.10 (6H, м, H Ad); 2.15–2.20 (3H, м, H Ad); 2.31 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.77–3.96 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.86 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.86 и 7.10 (2H, с, H-5,7); 6.99 (2H, д. д., <sup>3</sup>*J* = 8.8, <sup>4</sup>*J*<sub>P-H</sub> = 3.5, H-3',5'); 7.93 (2H, д. д., <sup>3</sup>*J*<sub>P-H</sub> = 14.2, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H-2',6'). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 456 [M]<sup>+</sup> (62), 423 [M – SH]<sup>+</sup> (12), 301 (5), 270 (100), 253 (9), 213 (11), 159 (12), 139 (16), 135 [Ad]<sup>+</sup> (29), 108 (12). Найдено, %: С 65.80; Н 6.37; S 14.10. C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 65.76; Н 6.40; S 14.04.

**6-(1-Адамантил)-8-бром-2-(4-метоксифенил)-4H-1,3,2-бензоксапиафосфинин-2-сульфид (3f)** получают аналогично соединению **3a** из 1 г (3 ммоль) соединения **2f** и 1.20 г (3 ммоль) реагента Лауссона **1** в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 149–151 °С (из смеси этанол–ДМФА), выход 0.76 г (49%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2901, 2847 (CH Ad), 1593 (C=C), 1566, 1501, 1466 (P–C аром.), 1307, 1261, 1238, 1180, 1111, 1030, 891, 864, 706, 621. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.71–1.80 (6H, м, H Ad); 1.86 (6H, уш. с, H Ad); 2.10 (3H, уш. с, H Ad); 3.86 (3H, с, CH<sub>3</sub>O); 4.00–4.15 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 6.99 (2H, д. д., <sup>3</sup>*J* = 8.8, <sup>4</sup>*J* = 3.7, H-3',5'); 7.12 и 7.52 (2H, с, H-5,7); 7.95 (2H, д. д., <sup>3</sup>*J* = 14.7, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H-2',6'). Масс-спектр (для изотопа <sup>79</sup>Br), *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 520 [M]<sup>+</sup> (65), 487 [M – SH]<sup>+</sup> (12), 367 (100), 139 (35). Найдено, %: С 55.33; Н 5.09; S 12.32. C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>BrO<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 55.28; Н 5.03; S 12.30.

**[6-трет-Бутил-2-(4-метоксифенил)-2-тиоксо-4H-2λ<sup>5</sup>-бензо[e][1,3,2]оксапиафосфинин-8-ил]метантиол (3g)** получают аналогично соединению **3a** из 1 г (4.8 ммоль) 4-трет-бутил-2,6-бис(гидроксиэтил)фенола (**2g**) и 3.84 г (9.6 ммоль) реагента Лауссона **1** в 40 мл *o*-ксилола в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 93–95 °С (из метанола), выход 0.45 г (23%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2955, 2901 (CH Ad), 2866, 2835, 2527 (SH), 1593 (C=C), 1566, 1501, 1477 (P–C аром.), 1458, 1292, 1261, 1215, 1173, 1111, 1022, 883, 833, 802, 725, 629. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.27 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.80 (1H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.3, SH); 3.65–3.79 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.83 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.08–4.26 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 7.12 (2H, д. д., <sup>3</sup>*J* = 8.6, <sup>4</sup>*J*<sub>P-H</sub> = 3.7, H-3',5'); 7.32 и 7.45 (2H, с, H-5,7); 7.96 (2H, д. д., <sup>3</sup>*J*<sub>P-H</sub> = 14.6, <sup>3</sup>*J* = 8.6, H-2',6'). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 410 [M]<sup>+</sup> (85), 377 [M – SH]<sup>+</sup> (65), 376 [M – H<sub>2</sub>S]<sup>+</sup> (49), 361 [M – H<sub>2</sub>S – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (25), 346 [M – H<sub>2</sub>S – 2CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (49), 331 [M – H<sub>2</sub>S – 3CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (27), 313 (24), 281 (29), 224 (46), 207 (51), 193 (90), 191 (100), 175 (50), 147 (33), 139 (46), 117 (45), 108 (37), 57 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (39). Найдено, %: С 55.64; Н 5.66; S 23.39. C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 55.59; Н 5.65; S 23.43.

**2-(4-Метоксифенил)спиро[1,3,2-бензоксапиафосфинин-4,2'-адамантан]-2-сульфид (3h)** получают аналогично соединению **3a** из 1 г (4.1 ммоль) 2-(2-гидроксифенил)-2-адамантанола (**2h**) [10] и 1.66 г (4.1 ммоль) реагента Лауссона в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 122–124 °С (из смеси метанол–ацетонитрил), выход 0.6 г (34%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2963, 2924, 2901, 2847 (CH Ad), 1593 (C=C), 1497, 1477 (P–C аром.), 1447, 1261, 1200, 1180, 1103, 1022, 887, 768, 707, 633. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.50–2.00 (12H, м, H Ad); 2.70 (2H, уш. с, H Ad); 3.82 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.73–7.02 (3H, м, H Ar); 7.20–7.32 (3H, м, H Ar); 7.60 (2H, д. д., <sup>3</sup>*J*<sub>P-H</sub> = 14.5, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H-2',6'). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 428 [M]<sup>+</sup> (17), 395 [M – SH]<sup>+</sup> (7), 394 (6), 289 (3), 242 (34), 225 [C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O]<sup>+</sup> (100), 183 (15), 169 (16), 139 (27). Найдено, %: С 64.52; Н 5.93; S 15.02. C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 64.46; Н 5.88;

*Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки молодых российских учёных, грант МК-3368.2011.3) с использованием оборудования ЦКП. Исследование физико-химических свойств веществ и материалов.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T. Ozturk, E. Ertas, O. Mert, *Chem. Rev.*, **107**, 5210 (2007).
2. R. A. Cherkasov, G. A. Kutuyev, A. N. Pudovik, *Tetrahedron*, **41**, 2567 (1985).
3. G. Salbeck, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **9**, 175 (1980).
4. P. Venkateswarlu, S. C. Venkata, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 3207 (2004).
5. M. F. Zayed, N. Khir-el-din, Y. O. El-khoshnieh, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **63**, 243 (1991).
6. A. A. El-Kateb, N. M. Abd El-Rahman, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **181**, 249 (2006).
7. A. A. El-Kateb, I. T. Hennawy, R. Shabana, H. A. Abdel-Malek, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **63**, 13 (1991).
8. S. S. Maigali, F. M. Soliman, R. Shabana, M. El-Hussieny, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **184**, 2408 (2009).
9. B. K. Das, *Pesticides*, **15**, 8 (1981).
10. J. J. Talley, I. A. Evans, *J. Org. Chem.*, **49**, 5267 (1984).

ГОУ ВПО "Самарский государственный  
технический университет",  
ул. Молодогвардейская, д. 244,  
Самара 443100, Россия  
e-mail: vosyanin@mail.ru

Поступило 15.03.2011