

УДК 547.9; 542.91:1'128'118

**АММОНИЕВЫЕ СОЛИ ДИТИОФОСФОРНОЙ И ДИТИОФОСФОНОВОЙ  
КИСЛОТ НА ОСНОВЕ ТИМОЛА**

© 2013 г.

**И.С. Низамов<sup>1,2</sup>, Р.Р. Шамилов<sup>1</sup>, Е.М. Мартьянов<sup>1</sup>,  
Л.А. Альметкина<sup>1</sup>, Р.А. Черкасов<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет<sup>2</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Казанского научного центра РАН

isnizamov@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2012

Новые аммониевые соли дитиофосфорной кислоты синтезированы в реакции тетрафосфордекасульфида с тимолом с последующей обработкой аммиаком, (*R,S*)- $\alpha$ -фенилэтиламино, (*S*)-(-)- $\alpha$ -фенилэтиламино и (*R*)-(+)- $\alpha$ -фенилэтиламино. В реакции тимолом с 2,4-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-1,3,2,4-дитадифосфетан-2,4-дисульфидом при последующем взаимодействии с аммиаком получена аммониевая соль дитиофосфоновой кислоты.

**Ключевые слова:** тетрафосфордекасульфид, 1,3,2,4-дитадифосфетан-2,4-дисульфиды, тимол, дитиофосфорные и дитиофосфоновые кислоты, (*R,S*)- $\alpha$ -фенилэтиламин, (*S*)-(-)- $\alpha$ -фенилэтиламин, (*R*)-(+)- $\alpha$ -фенилэтиламин.

**Введение**

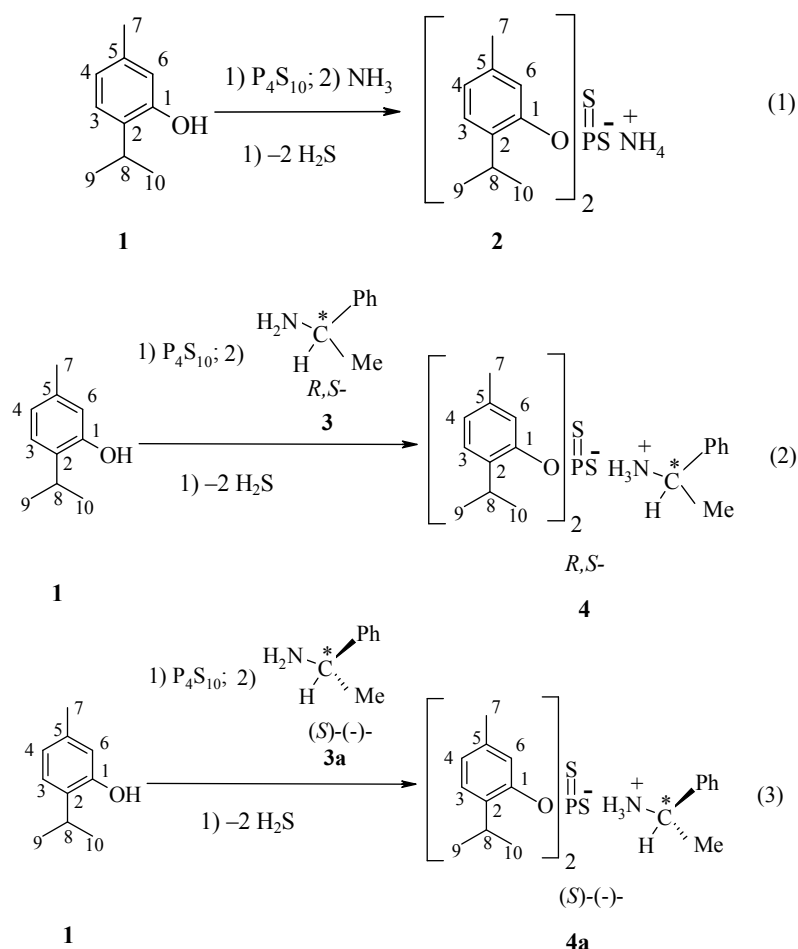
В настоящее время ветеринария и медицина испытывают потребность в новых синтетических лекарственных средствах биорегуляторного типа, содержащих фосфор в качестве биогенного элемента. На основе фосфорсодержащих производных терпенов могут быть получены практически полезные вещества для фармацевтической и парфюмерной промышленности [1–6]. В целях создания новых биологически активных соединений нами недавно в реакции тиофосфорилирования и фосфорилирования вовлечены такие монотерпены, как камфен, (*R*)-(+)-лимонен,  $\beta$ -пинен, гераниол, нерол, (*R,S*)-линалоол, *E,Z*-цитраль, (*R,S*)-цитронеллаль и (1*R*)-(-)-миртеналь [7–16]. В развитие этих исследований в качестве новых объектов тиофосфорилирования нами использованы природные хиральные одно- и двухатомные спирты и их производные, такие как *L*-(-)-ментол, *D*-(+)-ментол и диметилловый эфир винной кислоты [17–20]. В последних реакциях в качестве дериватизирующих агентов природных спиртов использованы тетрафосфордекасульфид ( $P_4S_{10}$ ) и его органические производные 1,3,2,4-дитадифосфетан-2,4-дисульфидного строения. Эти превращения привели к образованию оптически активных дитиофосфорных, дитиофосфоновых и бисдитиофосфоновых кислот. В то же время монотерпеновые спирты ароматического строения в реакции с сульфидами фосфора вовлечены не были. Между тем развитие этого направления может открыть путь к новым биологиче-

ски активным соединениям, содержащим фармакофорные ароматические группы. Среди ароматических монотерпеновых спиртов одним из доступных является тимол, на основе которого в реакциях с сульфидами фосфора получены новые аммониевые соли дитиофосфорной и дитиофосфоновой кислот.

**Обсуждение результатов**

Мы обратились к аммониевым солям тиокислот четырехкоординированного атома фосфора в связи с тем, что они представляют удобные в работе твердые вещества практически без запаха, в отличие от соответствующих тиокислот фосфора [21, 22]. В связи с этим после проведения реакции тетрафосфордекасульфида с тимолом **1** в молярном соотношении 1:8 через полученную реакционную смесь барботировали осушенный аммиак с образованием кристаллической *O,O*-ди(2-*изо*-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорной кислоты **2** (реакция 1).

Синглетный сигнал при  $\delta_r$  105.8 м.д. присутствует в спектре ЯМР  $^{31}P$  в бензоле соли **2**, в области, характерной для солей дитиофосфоновых кислот [23]. Спектр ЯМР  $^1H$  соли **2** содержит интенсивный дублет при  $\delta$  1.27 м.д. протонов двух геминальных метильных групп *изо*-пропильного заместителя  $(CH_3)_2CH$  ( $^3J_{HH} = 7.0$  Гц). Три протона метильного заместителя дают синглет при  $\delta$  2.30 м.д. Септет при  $\delta$  3.19 м.д. относится к метиновому протону *изо*-пропильного заместителя  $(CH_3)_2CH$  ( $^3J_{HH} = 7.0$



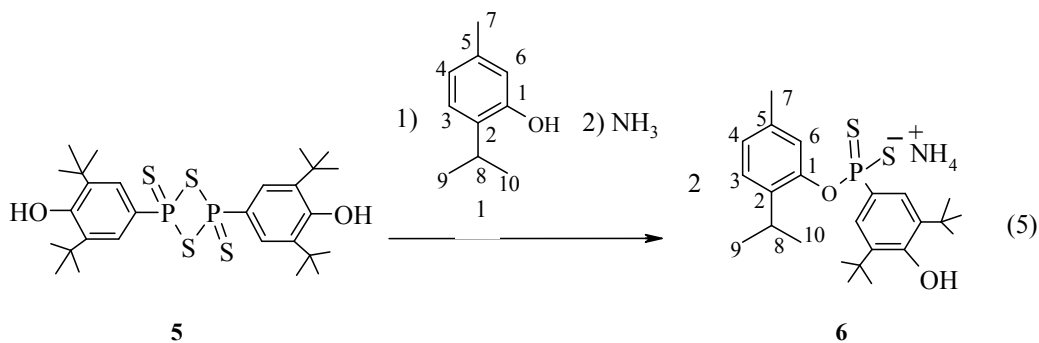
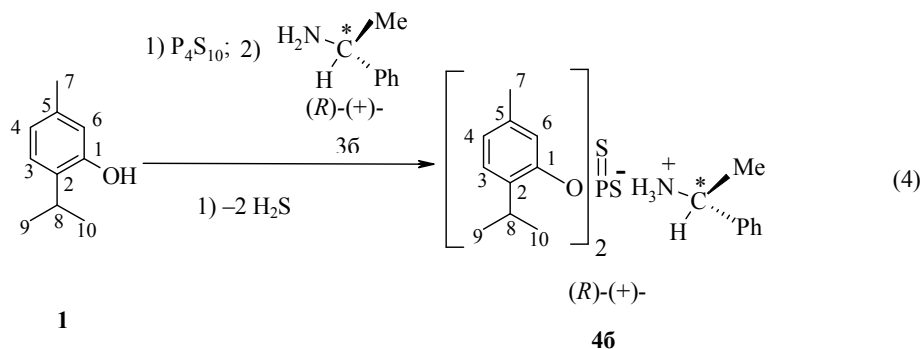
Гц). В ИК-спектре соли **2** имеется широкая полоса поглощения с центром при  $\nu$  3190  $cm^{-1}$  валентных колебаний группы  $N_4N^+$ . ИК-спектр соли **2** обогащен полосами поглощения колебаний ароматических заместителей. При  $\nu$  1622, 1585 и 1517  $cm^{-1}$  находятся три полосы поглощения валентных колебаний связей  $C^{=C}$ , Ar. В ИК-спектре соли **2** слабые полосы поглощения связи S–H, которые в дитиофосфорных кислотах находятся в области  $\nu$  2500–2300  $cm^{-1}$  [24], не наблюдаются.

С целью получения биологически активных соединений, аммониевая соль O,O-ди(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорной кислоты синтезирована при использовании такого хирального первичного амина, как  $\alpha$ -фенилэтиламин. Первоначально мы ввели рацемический  $\alpha$ -фенилэтиламин **3** в реакцию с O,O-ди(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорной кислотой, полученной *in situ* при обработке тимолом **1** тетрафосфордекасульфидом в бензоле (реакция 2). (*R,S*)- $\alpha$ -Фенилэтиламмониевая соль O,O-ди(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорной кислоты **4** получена с выходом 75%. В спектре ЯМР  $^{31}P$  соли **4** имеется уширенный сигнал при  $\delta_r$  106.1 м.д. ИК-спектр соли **4** содержит широкие сложные

по контуру полосы поглощения в области  $\nu$  3517, 3349 и 3285  $cm^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям группы  $N_3N^+$ . Полосы поглощения связи S–H (при  $\nu$  2487, 2345 и 2323  $cm^{-1}$ ) в ИК-спектре соли **4** полностью исчезают. В спектре ЯМР  $^1H$  соли **4** имеется мультиплет в области  $\delta$  7.24–7.46 м.д., принадлежащий ароматическим протонам (5H) бензильной группы аминного фрагмента  $C_6H_5CHN$ . При  $\delta$  1.64 и 1.66 м.д. наблюдаются два дублета от метильных протонов (3H) группы  $CH_3CHN$  ( $^3J_{HH} = 6.4$  Гц). Наличие двух дублетных сигналов метильных протонов аминогруппы  $CH_3CHN$  отражает образование соли **4** в виде рацемата.

Представляет немалый фундаментальный и практический интерес (в плане избирательной биологической активности) синтезировать соль тиокислоты фосфора с энантиоцистым амином. С этой целью проведена реакция (*S*)-(-)- $\alpha$ -фенилэтиламина **3a** с O,O-ди(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорной кислотой, полученной *in situ* при взаимодействии тетрафосфордекасульфида с тимолом **1** (реакция 3).

Полученная (*S*)-(-)- $\alpha$ -фенилэтиламмониевая соль O,O-ди(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорной кислоты **4a** выделена с выходом 63%. Параметры спектров соли **4a** во мно-



гом сходны с данными рацемата **4**. Установлены также и различия. Так, спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  в бензоле (*S*)-(-)-изомера **4a** содержит узкий синглетный сигнал при  $\delta_r$  104.4 м.д. Имеется один дублет при  $\delta$  1.63 м.д. от метильных протонов (3H) аминной группы  $\text{CH}_3\text{CHN}$  ( $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц). Метинный протон (1H) этой же группы  $\text{CH}_3\text{CHN}$  проявляется в виде одного квартета при  $\delta$  4.78 м.д. ( $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц), в отличие от спектра рацемата **4**, в котором этот же протон  $\text{CH}_3\text{CHN}$  дает два дублета при  $\delta$  4.33 м.д. ( $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Гц) и 4.76 м.д. ( $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Гц).

Ряд изомерных  $\alpha$ -фенилэтиламмониевых солей следует дополнить соответствующим (*R*)-(+)-изомером. С этой целью бензольный раствор О,О-ди(2-*изо*-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорной кислоты, полученной *in situ*, и (*R*)-(+)- $\alpha$ -фенилэтиламина **36** нагревали (реакция 4).

Выход (*R*)-(+)- $\alpha$ -фенилэтиламмониевой соли О,О-ди(2-*изо*-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорной кислоты **46** составил 75%. ИК-спектр (*R*)-(+)-изомера **46** практически идентичен спектрам рацемата **4** и (*S*)-(-)-изомера **4a**. Химический сдвиг ядра атома  $^{31}\text{P}$  в спектре ЯМР (*R*)-(+)-изомера **46** расположен при  $\delta_r$  105.2 м.д. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (*R*)-(+)- $\alpha$ -изомера **46** сходен со спектром (*S*)-(-)-изомера **4a**.

Таким образом, тимол как ароматический монотерпенол тиофосфорилируется тетрафосфордекасульфидом в довольно мягких условиях. Полученный результат может быть распространен и на тиофосфорилирующие агенты 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидного строения.

Установлено, что 2,4-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфид **5** тиофосфорилирует тимол **1** в молярном соотношении 1:2 и после обработки аммиаком дает аммониевую соль О-О-ди(2-*изо*-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидрокси-фенилдитиофосфоновой кислоты **6** с выходом 72% (реакция 5).

Сигнал соли **6** в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  проявляется в виде синглета при  $\delta_r$  109.1 м.д. ИК-спектр соли **6** имеет усложненный вид благодаря наличию ароматических заместителей. При  $\nu$  3620  $\text{см}^{-1}$  расположена узкая сильная полоса поглощения валентных колебаний связи Н-О арильного заместителя. При  $\nu$  3034  $\text{см}^{-1}$  имеется слабая полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям связей  $^-\text{C}-\text{H}$ , Аг. Полосы поглощения при  $\nu$  1579 и 1479  $\text{см}^{-1}$  принадлежат валентным колебаниям связей  $\text{C}=\text{C}$ , Аг. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соли **6** содержит дублет при  $\delta$  7.83 м.д. двух *орто*-протонов 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенильного заместителя (фрагмент 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 15.7$  Гц).

Полученные аммониевые соли О,О-дитерпеновых дитиофосфорных и О-терпеновых арилдитиофосфоновых кислот на основе тимола могут быть использованы для дальнейших превращений, например в реакциях замещения, с целью ввода фарма-кофорных групп.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на инфракрасном Фурье-спектрометре *Bruker Vector 22* (пленки или

суспензии в вазелиновом масле, KBr). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре *Bruker Avance-600* (600 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ . За точку отсчета в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  использовали сигнал протона остаточного хлороформа в стандартном  $\text{CDCl}_3$ . Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  регистрировали на приборе *Bruker Avance-400* (161.98 МГц) относительно внешнего стандарта (85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) в бензоле.

*Аммониевая соль О,О-ди(2-изопропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорной кислоты 2.* Суспензию 8.1 г (53.9 ммоль) тимолола **1** и 3.0 г (6.8 ммоль) тетрафосфордекасульфида в 30 мл безводного бензола нагревали 1 ч при  $50^\circ\text{C}$  при перемешивании. После охлаждения до  $\sim 20^\circ\text{C}$  смесь фильтровали. Через фильтр при  $\sim 20^\circ\text{C}$  барботировали при перемешивании аммиак в течение 1 ч. Полученную смесь выдерживали 12 ч при  $\sim 20^\circ\text{C}$ , выпаривали при  $40^\circ\text{C}$  1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. Выход 6.1 г (55%). Т. пл.  $50\text{--}51^\circ\text{C}$ . Найдено (%): С, 58.66; Н, 7.24; N, 3.01; P, 7.11; S, 15.44.  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{PS}_2$ . Вычислено (%): С, 58.37; Н, 7.35; N, 3.40; P, 7.53; S, 15.58. ИК-спектр (KBr, суспензия в вазелиновом масле,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3190 ср. ш  $\nu$  ( $\text{H}_4\text{N}^+$ ); 3060 сл, 3033 сл  $\nu$  ( $\text{C}=\text{H}$ , Ar); 1621 ср, 1585 ср, 1516 ср  $\nu$  ( $\text{C}=\text{C}$ , Ar); 1421 с  $\delta$  ( $\text{CH}_3$  as); 1361 ср, 1345 ср  $\delta$  [ $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  gem. s]; 1090 с  $\nu$  [(P)O-C]; 944 с  $\nu$  (O-C; OC-C); 683 ср  $\nu$  (P=S); 586 ср  $\nu$  (P-S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.27 [д, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -цикл.,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ]; 2.30 (с, 6H,  $\text{CH}_3$ -цикл.); 3.19 [септет, 2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -цикл.,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ]; 6.60 (с, 2H, Ar-C $^6\text{H}$ ); 6.76 (д, 1H, Ar-C $^4\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ ); 7.11 (д, 2H, Ar-C $^3\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $\delta\text{P}$ , м.д.: 105.8.

*(R,S)- $\alpha$ -Фенилэтиламмониевая соль О,О-ди(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорной кислоты 4.* Суспензию 0.17 г (0.4 ммоль) тетрафосфордекасульфида и 0.46 г (3.1 ммоль) тимолола **1** в 5 мл безводного бензола нагревали 1 ч при  $50^\circ\text{C}$  при перемешивании. После охлаждения до  $\sim 20^\circ\text{C}$  смесь фильтровали. К полученному фильтрату при  $20^\circ\text{C}$  при перемешивании в токе сухого аргона прибавляли по каплям раствор 0.2 г (1.7 ммоль) (R,S)-фенилэтиламина **3** в 5 мл бензола. Смесь нагревали 1 ч при  $50^\circ\text{C}$ , выдерживали 12 ч при  $20^\circ\text{C}$  и выпаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при  $40^\circ\text{C}$  и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при  $40^\circ\text{C}$ . В остатке получили 0.6 г (75%) соли **4**. Найдено (%): С, 65.31; Н, 7.31; N, 2.51; P, 5.88; S 12.78.  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{NO}_2\text{PS}_2$ . Вычислено (%): С, 65.21; Н, 7.43; N, 2.72; P, 6.01; S, 12.44. ИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3517 ср, 3349 с. ш, 3285 с. ш  $\nu$  ( $\text{H}_3\text{N}^+$ ); 3063 сл, 3029 сл  $\nu$  ( $\text{C}=\text{H}$ , Ar); 2961 о. с, 2927 с, 2870 с  $\nu$

( $\text{CH}_3$  as, s; CH); 1616 ср, 1585 ср, 1518 ср  $\nu$  ( $\text{C}=\text{C}$ , Ar); 1455 с, 1422 ср  $\delta$  ( $\text{CH}_3$  as); 1380 ср, 1362 ср  $\delta$  [ $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  gem. s]; 1088 с  $\nu$  [(P)O-C]; 947 с  $\nu$  (O-C; OC-C); 765 ср  $\nu$  ( $\text{PO}_2$  as, s); 700 ср  $\nu$  (P=S); 594 ср  $\nu$  (P-S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.26 [д, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -цикл.,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ]; 1.64 и 1.66 (д, 3H,  $\text{CH}_3\text{CHN}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ ); 2.30 (с, 6H,  $\text{CH}_3$ -цикл.); 3.20 [септет, 2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -цикл.,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ]; 4.33 (к, 1H,  $\text{CH}_3\text{CHN}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ ) и 4.76 (к, 1H,  $\text{CH}_3\text{CHN}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ ); 6.62 (с, 2H, Ar-C $^6\text{H}$ ); 6.75 д (2H, Ar-C $^4\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ ); 7.11 (д, 2H, Ar-C $^3\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ ); 7.24–7.46 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $\delta\text{P}$ , м.д.: 106.1.

*(S)-(-)- $\alpha$ -Фенилэтиламмониевая соль О,О-ди(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорной кислоты 4а.* Получена аналогично из 0.17 г (0.4 ммоль) тетрафосфордекасульфида, 0.46 г (3.1 ммоль) тимолола **1** и 0.2 г (1.7 ммоль) (S)-(-)- $\alpha$ -фенилэтиламина **3а**. Выход 0.5 г (63%). Найдено (%): С, 64.89; Н, 7.22; N, 2.48; P, 5.89; S, 12.58.  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{NO}_2\text{PS}_2$ . Вычислено (%): С, 65.21; Н, 7.43; N, 2.72; P, 6.01; S, 12.44. Параметры ИК-спектра идентичны данным рацемата **4**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.27 [д, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -цикл.,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ ]; 1.63 (д, 3H,  $\text{CH}_3\text{CHN}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ); 2.29 (с, 6H,  $\text{CH}_3$ -цикл.); 3.19 [септет, 2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -цикл.,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ ]; 4.78 (к, 1H,  $\text{CH}_3\text{CHN}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ); 6.61 (с, 2H, Ar-C $^6\text{H}$ ); 6.75 (д, 2H, Ar-C $^4\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ); 7.10 (д, 2H, Ar-C $^3\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ); 7.32–7.49 (м, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}$ ); 8.70 (м, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $\delta\text{P}$ , м.д.: 104.4.

*(R)-(+)- $\alpha$ -Фенилэтиламмониевая соль О,О-ди(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)дитиофосфорной кислоты 4б.* Получена аналогично из 0.17 г (0.4 ммоль) тетрафосфордекасульфида, 0.46 г (3.1 ммоль) тимолола **1** и 0.2 г (1.7 ммоль) (R)-(+)- $\alpha$ -фенилэтиламина **3а**. Выход 0.6 г (75%). Найдено (%): С, 65.02; Н, 7.66; N, 2.82; P, 6.37; S, 12.67.  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{NO}_2\text{PS}_2$ . Вычислено (%): С, 65.21; Н, 7.43; N, 2.72; P, 6.01; S, 12.44. Параметры ИК-спектра идентичны данным рацемата **4**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.27 [д, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -цикл.,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ]; 1.43 (д, 3H,  $\text{CH}_3\text{CHN}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ); 2.30 (с, 6H,  $\text{CH}_3$ -цикл.); 3.21 [септет, 2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -цикл.,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ]; 4.78 (к, 1H,  $\text{CH}_3\text{CHN}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ ); 6.61 (с, 2H, Ar-C $^6\text{H}$ ); 6.75 (д, 2H, Ar-C $^4\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ); 7.11 (д, 2H, Ar-C $^3\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ ); 7.23–7.44 (м, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $\delta\text{P}$ , м.д.: 105.2.

*Аммониевая соль О-(2-изо-пропил-5-метилфен-1-ил)-3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-фенилдитиофосфоновой кислоты 6.* К раствору 1.3 г (8.7 ммоль) тимолола **1** в 20 мл безводного бензола при  $20^\circ\text{C}$  в токе сухого аргона при перемешивании прибавляли порциями 2.6 г (4.4 ммоль) 2,4-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-

1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфида **5**. Смесь нагревали 1 ч при 50°C при перемешивании. После охлаждения до 20°C смесь фильтровали. Через фильтр барботировали при 20°C при перемешивании газообразный аммиак (осушенный с помощью твердого КОН) в течение 1 ч. Полученную смесь выдерживали ~12 ч при 20°C, выпаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40°C и 1 ч в вакууме (0.02 мм рт. ст.) при 40°C. В остатке получено 2.9 г (72%) соли **6**. Найдено (%): С, 61.34; Н, 7.89; N 2.74; P, 6.32; S, 14.00. C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>NO<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>. Вычислено (%): С, 61.64; Н, 8.19; N, 3.00; P, 6.62; S, 13.71. ИК-спектр (KBr, суспензия в вазелиновом масле,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3620 с  $\nu$  (Н–О, Ar); 3034 сл  $\nu$  (C–H, Ar); 1579 ср, 1479 ср  $\nu$  (C=C, Ar); 1363 ср, 1323 ср  $\delta$  [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C гем. s]; 1086 о.с  $\nu$  [(P)O–C]; 963 с  $\nu$  (OC–C); 662 с  $\nu$  (P=S); 502 ср  $\nu$  (P–S). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.24 [д, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-цикл., <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2]; 1.43 {с, 18H, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]Ar}; 2.27 (с, 3H, CH<sub>3</sub>-цикл.); 3.14 [септет, (CH<sub>3</sub>)CH-цикл., <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8]; 6.58 (с, 1H, Ar–C<sup>6</sup>H); 6.73 (д, 1H, C<sup>4</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9); 7.08 (д, 1H, Ar–C<sup>3</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9); 7.83 (д, 2H, 2,6–C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>P, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 15.7). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)  $\delta$ <sub>P</sub>, м.д.: 109.1.

### Выводы

Получены аммониевые соли дитиофосфорной и дитиофосфоновой кислот на основе реакций тимола с тетрафосфордекасульфидом или с 2,4-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидом с последующей обработкой аммиаком, (*R,S*)- $\alpha$ -фенилэтиламино, (*S*)-(–)- $\alpha$ -фенилэтиламино и (*R*)-(+)– $\alpha$ -фенилэтиламино.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00264-а) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (№№ 2012-1.4-12-000-1013-7374, 14.B37.21.2039).*

### Список литературы

1. Племенков В.В. Химия изопреноидов. Барнаул: Изд-во Алтайского ун-та, 2007. 322 с.
2. Shi D.Q., Huang H.Q., Chen R.Y. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. 2002. V. 177. P. 665–670.
3. Zgani I., Menut C., Seman M. et al. // J. Med. Chem. 2004. V. 47. № 8. P. 4600–4612.
4. Kim M.K., Kleckley T.S., Wiemer A.J. et al. // J.

Org. Chem. 2004. V. 69. № 24. P. 8186–8193.

5. Minutolo F., Bertini S., Betti L. et al. // Chem. Med. Chem. 2006. V. 1. № 2. P. 218–224.

6. Zgani I., Menut C., Montero J.-L. // Heteroatom Chem. 2002. V. 13. № 7. P. 654–661.

7. Низамов И.С., Ямбушев Ф.Д., Низамов И.Д. // Вестн. Казанс. гос. педаг. ун-та. 2004. № 2. С. 129–138.

8. Низамов И.С., Ермолаев Е.С., Сергеев Г.Г. и др. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. № 8. С. 1396–1397.

9. Низамов И.С., Большакова О.В., Низамов И.Д. и др. // Журн. орг. химии. 2005. Т. 41. № 3. С. 472–473.

10. Низамов И.С., Большакова О.В., Низамов И.Д. и др. // Вестн. Казанс. гос. педаг. ун-та. 2005. № 4. С. 172–176.

11. Низамов И.С., Ямбушев Ф.Д., Низамов И.Д. и др. // Вестн. Казанс. гос. педаг. ун-та. 2005. № 4. С. 176–181.

12. Низамов И.С., Большакова О.В., Низамов И.Д. и др. // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 12. С. 2055–2056.

13. Низамов И.С., Софронов А.В., Низамов И.Д. и др. // Журн. орг. химии. 2007. Т. 43. № 4. С. 621–622.

14. Nizamov I.S., Bolshakova O.V., Nizamov I.D. et al. // Res. J. Chem. Envir. 2007. V. 11. № 3. P. 36–41.

15. Nizamov I.S., Sofronov A.V., Cherkasov R.A. et al. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. 2008. V. 183. № 2-3. P. 675–676.

16. Nizamov I.S., Nizamov I.D., Yambushev F.D. et al. // Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements. 2011. V. 186. № 7. P. 1436–1442.

17. Низамов И.С., Софронов А.В., Альметкина Л.А. и др. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 8. С. 1401–1402.

18. Софронов А.В., Альметкина Л.А., Никитин Е.Н. и др. // Журн. орг. химии. 2010. Т. 46. № 2. С. 304–305.

19. Альметкина Л.А., Низамов И.С., Софронов А.В. и др. // Химия растит. сырья. 2011. № 4. С. 57–64.

20. Альметкина Л.А., Низамов И.С., Софронов А.В. и др. // Журн. орг. химии. 2010. Т. 46. № 10. С. 1574–1575.

21. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.

22. Singh O.P., Mehrotra R.K., Srivastava G. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. 1991. V. 60. № 3–4. P. 147–158.

23. Crutchfield M.M., Dungan C.H., Letcher J.H., Mark V., Van Wazer J.R. Topics in phosphorus chemistry. P<sup>31</sup> Nuclear magnetic resonance // Eds. by M. Grayson, E.J. Griffith. New York, London, Sidney: Interscience publishers, a division of John Wiley and Sons, 1967. V. 5. 492 p.

24. Шагидуллин Р.Р., Чернова А.В., Виноградова В.С., Мухаметов Ф.С. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений (интерпретированные спектрограммы). М.: Наука, 1984. 336 с.

## AMMONIUM SALTS OF DITHIOPHOSPHORIC AND DITHIOPHOSPHONIC ACIDS ON THE BASIS OF THYMOL

*I.S. Nizamov, R.R. Shamilov, E.M. Martianov, L.A. Almetkina, R.A. Cherkasov*

Novel ammonium salts of dithiophosphoric acid have been synthesized in the reaction of tetraphosphorus decasulfide with thymol followed by treatment with ammonia, (*R,S*)- $\alpha$ -phenylethylamine, (*S*)-(–)- $\alpha$ -phenylethylamine and (*R*)-(+)– $\alpha$ -phenylethylamine. Ammonium salt of dithiophosphonic acid has been obtained in the reaction of 2,4-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfide with thymol followed by treatment with ammonia.

*Keywords:* tetraphosphorus decasulfide, 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides, thymol, dithiophosphoric and dithiophosphonic acids, (*R,S*)- $\alpha$ -phenylethylamine, (*S*)-(–)- $\alpha$ -phenylethylamine, (*R*)-(+)– $\alpha$ -phenylethylamine.