

Ранее нами сообщалось синтезе N- и P- содержащих производных пространственно-затрудненных фенолов [1,2]. Нами было также найдено, что реакция эквимольных количеств 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензилиденхлорида с дифенилхлорфосфином приводит к образованию аддукта - хлорида (4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)хлорметандифенилхлорфосфония (I) [3]. С целью расширения методов синтеза производных пространственно-затрудненных фенолов и исследования реакционной способности триалкилортоформиатов нами изучено взаимодействие соли (I) с триметилортоформиатом (II) в различных молярных соотношениях. Взаимодействие соли (I) с большим избытком триметилортоформиата (II) имеет экзотермический характер и приводит после продолжительного нагревания (110-120°C, 2.5-3ч), к образованию 4-(дифенилфосфинилметил)-2,6-ди-трет-бутилциклогексадиен-2,5-она (III) - перспективного исходного реагента в синтезе фосфорилированных пространственно-затрудненных фенолов, обладающих потенциальной антиоксидантной и биологической активностью. I II III

Электронное строение исходных реагентов позволяет предположить, что взаимодействие хлорида (4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)хлорметандифенилхлорфосфония (I) с триметилортоформиатом (II) протекает в две стадии. На первой стадии триметилортоформиат (II), проявляя дехлорометоксилирующую способность, обменивает атом хлора при фосфоре на метоксильную группу. Квазифосфониевая соль (IV) стабилизируется по механизму реакции Михаэлиса-Арбузова с образованием (4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)хлорметандифенилфосфиноксида (V). I II IV V

На второй стадии процесса проявляется дегидрохлорирующая способность триметилортоформиата (II) по отношению к фосфиноксиду (V), реакция приводит к образованию 4-(дифенилфосфинилметил)-2,6-ди-трет-бутилциклогексадиен-2,5-она (III). II V III

Реальность указанных стадий подтверждена нами модельными экспериментами. Первая стадия осуществляется при кратковременном (30 мин) кипячении бензольного раствора эквимольных количеств соли (I) и триметилортоформиата (II) и завершается образованием (4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)хлорметандифенилфосфиноксида (V) с высоким выходом. Вторая стадия - дегидрохлорирование фосфиноксида (V) требует более жестких условий. После продолжительного (2.5-3 ч) кипячения раствора фосфиноксида (V) в избытке триметилортоформиата (II) в растворе толуола или в большом избытке триметилортоформиата в качестве растворителя, выход фосметиленихинона (III) составляет 70-80%. Обнаруженная нами реакция соли (I) с избытком триметилортоформиата (II) является первым примером одновременного проявления триалкилортоформиатами дехлороалкоксилирующей и дегидрохлорирующей реакционной способности. Дегидрохлорирующие свойства ортоэфиров ранее были показаны на примерах взаимодействия ортоэфиров с тетра- и пентабромэтанами, завершающихся

образованием три- и тетрабромэтиленов [4]. В результате выполненной работы нами впервые установлена способность триметилортоформата превращать хлориды хлорфосфониевых солей в устойчивые фосфиноксиды (III, V). Изучение синтеза и свойств фосфорилированных 4-метил-2,6-ди-трет-бутилциклогексадиен-2,5-онов (метиленихинонов) является в настоящее время предметом многочисленных исследований. В развитие данного научного направления нами изучена реакционная способность 4-(дифенилфосфинилметил)-2,6-ди-трет-бутилциклогексадиен-2,5-он (III) по отношению к некоторым N-нуклеофильным реагентам. Найдено, что взаимодействие протекает по схеме 1-6-присоединения с образованием фосфор-, азотпроизводных 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенола (инола). III VI VII В соединениях VI (а-в) и VII (а-в): Z = NHNH₂ (а), NHNMe₂ (б), N=C(NHPh)₂ (в). Строение синтезированных соединений, подтверждается данными ЯМР¹H и ИК спектроскопии. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H записывали на приборе Tesla BS-567A (100 МГц), ЯМР³¹P регистрировали на приборе СХР-100 (рабочая частота 36.5 МГц). Химические сдвиги ядер водорода указаны относительно ТМС, фосфора - 85%-ной Н₃РО₄. ИК спектры записывали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65 (в таблетках КВг или вазелиновом масле).

(4-Гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)хлор-метандифенилфосфиноксид (V) Смесь 4.18 г (0.008 моля) соли (I) и 0.87 г (0.008 моля) ортоэфира (II) в 25 мл бензола кипятили в течение 30 мин до полного растворения исходной соли (I). После отгонки летучих в вакууме получили 3.03 г (81.8%) соединения (V), т.пл. 182-185°C (тол). Лит: 183-187 °C [1]. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3410 ш (ОН), 1239 (P=O). Спектр ЯМР ¹H (CCl₄ + CDCl₃), δ , м.д.: 1.48с [18H, C(CH₃)₃], 5.45д (1H, СНР, 2JPH 6.5 Гц), 7.12д (2H, C₆H₂, 3JHH 2 Гц), 7.40-8.2м (10H, C₆H₅). Спектр ЯМР ³¹P (ацетонитрил): δ P 28.96 м.д. 4-(Дифенилфосфинилметил)-2,6-ди-трет-бутилциклогексадиен-2,5-он (III) а. Смесь 1.14 г (0.0025 моля) фосфиноксида (V) и 3.98 г (0.0375 моля) ортоэфира (II) кипятили при 110-120°C в течение 3 ч. После охлаждения из реакционной массы выделили 0.87 г (83.6%) продукта (V), т.пл. 219-221 °C (изооктан-толуол) (219-221 °C [6]). ИК спектр (ν , см⁻¹): 1650, 1630 (C=O), 1590 (C=CH), 1250 (P=O). Спектр ЯМР ¹H (CCl₄ + CDCl₃), δ , м.д.: 1.30с [18H, C(CH₃)₃], 6.45д (1H, СНР, 2JPH 22.5 Гц), 6.83с, 8.30 с (2H, HC=C), 7.62м (10H, C₆H₅).

б. При приливании 7.96 г (0,075 моля) ортоэфира (II) к 2.55 г (0,005 моля) соли (I) происходит разогревание смеси до 30 °C. При последующем нагревании смеси при 90-100 °C исходная соль растворялась в течение 15-25 мин с выделением газообразного метилхлорида. Реакционную массу кипятили в течение 2,5-3ч, охлаждали и выделяли 1.45 г (69,4%) продукта (III), т.пл. 219-221 °C (изооктан-толуол). Гидразинил(4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)метандифенилфосфиноксид (VIIa) При кратковременном кипячении (3-5 мин) смеси 1.05 г (0.0025 М) фосметиленихинона (III) и 0.1 г (0.0031 М) безводного гидразина в 30 мл гексана происходит обесцвечивание реакционной

смеси и образование бесцветного кристаллического продукта. Через 24 часа отфильтровали 1.09 г (97%) продукта (VIIa), Т.пл. 150-153°C (неперекр.). Спектр ЯМР¹H (CCl₄ + CDCl₃), δ, м.д.: 1.45 с [18H, C(CH₃)₃], 3.38 [3H, NHNH₂], 4.58 д [1H, СНР, 2J_{PH} 10 Гц], 5.28 с (1H, ОН), 6.90 д (2H, С₆H₂, 3J_{HH} 2Гц), 7.40-8.10 м (10H, С₆H₅). Найдено, %: Р 7.03, 7.18; N 6.05, 6.00. C₂₇H₃₅N₂O₂P. Вычислено, %: Р 6.89; N 6.22. (4-Гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)(2,2-диметилгидразинил)метандифенилфосфиноксид (VIIб) Раствор 1.05 г (0.0025 М) фосметиленихинона (III) и 0.60 г (0,01 М) N,N-диметилгидразина в 30 мл бензола выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов. Реакционная масса постепенно обесцвечивалась и осаждался бесцветный кристаллический продукт. На следующий день отфильтровали 1.00 г (83,7%) соединения (VIIб), Т.пл. 182-184°C (бензол-толуол, 3:1). Спектр ЯМР¹H (CCl₄ + CDCl₃), δ, м.д.: 1.45 с [18H, C(CH₃)₃], 2.60 [6H, N(CH₃)₂], 4.95 д [1H, 2J_{PH} 12 Гц, СНР], 7.03 д (2H, 3J_{HH} 2Гц, С₆H₂), 7.45-7.75 м (10H, С₆H₅). Найдено, %: Р 6.71, 6.75; N 6.05, 6.25. C₂₉H₃₉N₂O₂P. Вычислено, %: Р 6.48; N 5.86. (4-Гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)-N,N-дифенилгуанидинилметандифенилфосфиноксид (VII в) Раствор 0.42 г (0.001 М) фосметиленихинона (III) и 0.21 г (0.001 М) N,N-дифенилгуанидина в 25 мл этилацетата кипятили в течение 1 ч. После отгонки растворителя получили 0.60 г (95.2 %) светло-желтого продукта (VIIв), Т.пл. 168-170°C (гептан-толуол, 1÷1). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3627 узк (ОН неасс), 3328 (NH), 1652 (C=N), 1235 (P=O). Спектр ЯМР¹H (CCl₄ + CDCl₃), δ, м.д.: 1.42 с [18H, C(CH₃)₃], 2.52 [2H, NH], 6.12 д [1H, СНР, 2J_{PH} 10 Гц,], 7.00-7.70 м (20H, С₆H₅). Найдено, %: Р 4.91, 5.00; N 6.85, 7.12. C₄₀H₄₄O₂N₃P. Вычислено, %: Р 4.92; N 6.67. Строение соединений подтверждается идентичностью данных ИК-спектроскопии синтезированных продуктов и достоверных образцов, а также отсутствием депрессии в температурах плавления смешанных проб.