



значениями для веществ (V) и (VIII). Минимальное открываемое количество фосфорана (II) 2.8 мг/мл, а проба на фосфораны (III) и (IV) еще менее чувствительна.

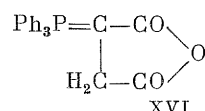
Фосфораны  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CRR}'$ , испытанные в реакции с 5-нитротиофенальдегидом

№ соединения	R	R'	Т. пл. производных (IIa—XIa)
II	H	$\text{COOCH}_3$	158.5° (156—157° [4])
III	H	$\text{COOC}_2\text{H}_5$	147—148 (96—98 [5])
IV	H	$\text{COCH}_3$	131—132 (127 [6])
V	H	$\text{COC}_6\text{H}_5$	180—181 (181 [7])
VI	H	$\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -n	189—190
VII	H	$\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}$ -n	228—229
VIII	H	$\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -n	235
IX	H	$\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -n	211 (212 [7])
X	H	$\text{COC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ -n	236—237
XI	Br	$\text{COOCH}_3$	163 (132—133 [4])
XII	$\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{COOCH}_3$	—
XIII	$\text{COCH}_2\text{Cl}$	$\text{COOCH}_3$	—
XIV	$\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -n	$\text{COOC}_2\text{H}_5$	—
XV	$\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -n	$\text{COC}_6\text{H}_5$	—

При взаимодействии фосфоранов с альдегидом (I) образуются непредельные производные 5-нитротиофена (IIa—XIa) — кристаллические вещества желтого или желто-зеленого цвета, обладающие четко выраженными температурами плавления; их можно использовать для идентификации фосфоранов. В таблице даются температуры плавления производных (IIa—XIa), полученных из фосфоранов (II—XI) и 5-нитротиофенальдегида.

Фосфораны типа (XII—XV), содержащие при илидном углероде две электроноакцепторные группы (ацильные или алкоксикарбонильные), не реагируют с альдегидом (I) ни при комнатной температуре, ни при нагревании в бензольном или спиртовом растворе в течение нескольких часов. Таким образом, подобные фосфораны не могут быть обнаружены при помощи 5-нитротиофенальдегида. Это дает возможность открывать фосфораны типа (II—X), содержащие одну электроноакцепторную группу, в присутствии диацилфосфоранов. Атом брома, связанный с илидным углеродом, не мешает нормальному течению реакции, как это видно на примере фосфорана (XI).

При действии альдегида (I) на фосфоран (XVI) (аддукт трифенилфосфина с малеиновым ангидридом [8]) в спирте или диметилформамиде раствор окрашивается в темно-зеленый цвет (в случае разбавленного раствора окраска светло-зеленая).



Таким образом, 5-нитротиофенальдегид является специфическим реагентом на фосфоранную (фосфинметиленовую) функцию. Определению могут мешать такие реагенты на альдегиды как семикарбазид, гидроксил-амин и гидразины в виде оснований. Однако названные вещества образуют осадки не только с 5-нитротиофенальдегидом, но и другими альдегидами, как например, уксусным или бензойным. Фосфораны же с последними двумя альдегидами реагируют лишь при нагревании, в обычных условиях осадков не образуют и их нетрудно отличить от азотистых оснований.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использован 5-нитротиофенальдегид, выпускаемый (в виде диацетата) Харьковским университетом. Температуры плавления веществ определены в капиллярах и приведены их исправленные значения.

Качественная реакция на фосфораны. К 0.5 мл насыщенного раствора фосфорана в спирте или бензоле добавляют 2 капли насыщенного раствора 5-нитротиофенальдегида в том же растворителе. В большинстве случаев желтый или желто-зеленый осадок появляется в течение нескольких минут. Если раствор не был насыщенным, то осадок появляется через больший промежуток времени, особенно в случае фосфоранов (II—IV), разбавленные растворы которых дают осадок через несколько часов, а при значительном разбавлении — в течение 1—2 суток.

Получение производных (IIa—XIa). Для получения производных с целью идентификации фосфоранов растворяют эквивалентные количества фосфорана (0.1—0.3 г) и 5-нитротиофенальдегида в минимальных количествах спирта и растворы смешивают. В случае ароилметилентрифенилфосфоранов (V—X) нет необходимости особенно ограничивать количество растворителя. Выпавший осадок перекристаллизовывают из бензола. Если реакция велась в бензоле, то продукт лучше кристаллизовать из спирта. Во многих случаях продукты получаются настолько чистыми, что перекристаллизация не приводит к изменению температуры плавления.

## Выводы

5-Нитротиофенальдегид реагирует с фосфоранами при комнатной температуре с образованием окрашенных осадков и поэтому может быть использован как реактив на фосфоранную (фосфинметиленовую) функцию.

Образующиеся при этом окрашенные кристаллические продукты обладают четко выраженными температурами плавления и их можно использовать для идентификации фосфоранов.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Джонсон. Химия илидов. Изд. «Мир», М. (1969). — [2] Л. А. Яновская, Усп. хим., 30, 813 (1961). — [3] В. Н. Листван, ХГС, 1974, 1624. — [4] R. Kimura, T. Yauuchi, M. Hisaki, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 10, 1226 (1962); C. A., 59, 5109 (1963). — [5] G. Carrara, R. Ettore, Brit., 744, 961 (1956); C. A., 51, 1284 (1957). — [6] G. Combes, M. Hebbelynck, J. Jedrut, Bull. Soc. chim., 1953, 315. — [7] С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин, ЖОХ, 32, 2324 (1962). — [8] R. F. Hudson, P. A. Chopard, Helv. chim. acta, 46, 2178 (1963).

Поступило в Редакцию  
17 марта 1975 г.  
ЖОХ, т. 46, в. 8

Житомирский  
педагогический институт

УДК 547.241

## 1-(N-АЛКИЛАМИНО)АЛКИЛФОСФОНАТЫ

### I. ЗАМЕЩЕННЫЕ 1,4,2-ОКСАЗАФОСФОРИНАНЫ-5\*

Ж. М. Иванова, Е. А. Сувалова, И. Е. Болдескул,  
Г. А. Калягин, О. Г. Струков, Ю. Г. Гололобов

Если тиофосфорильная группа сравнительно легко подвергается алкилированию галогидными алкилами, то фосфорильная группа значительно менее нуклеофильна и в подобные реакции вступает с трудом [2].

\* Сообщение I см. [1].