

ПМР спектр дихлорангидрида 2-этил-5,6-дигидропиранил-5-фосфонистой кислоты содержит резонансный дублет от протона при кратной связи  $\delta$  7.2,  $J$  (PH) 13 Гц.

Таким образом, наличие заместителя в положении 2 независимо от природы радикала приводит к образованию продуктов присоединения фосфорсодержащей группировки в положении 5 и определено, по-видимому, стерическими факторами.

Спектры ПМР записаны на спектрометре «Tesla BS-487C» с частотой 60 МГц.

Дихлорангидрид 2-этил-5,6-дигидропиранил-5-фосфонистой кислоты. К суспензии 115.2 г пятихлористого фосфора в 150 мл бензола при перемешивании прибавляем по каплям 21 г 2-этилтетрагидропиранина, поддерживая температуру реакционной массы  $0+5$  °С. Затем смесь перемешивают 2 ч и оставляют на ночь. Образовавшийся белый кристаллический комплекс разрушали фосфористым водородом до полного просветления. Растворитель отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Выход 15.2 г (38.8%). Т. кип. 121—122 °С (10 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.2711,  $n_D^{20}$  1.5312,  $MR_D$  51.92; выч. 52.81. Найдено %: С 40.13; Н 5.25; Р 14.03.  $C_7H_{11}Cl_2OP$ . Вычислено %: С 39.46; Н 5.60; Р 14.53.

Дихлорангидрид 2-фенил-5,6-дигидропиранил-5-фосфонистой кислоты. Синтез проводили аналогично вышеописанному из 77.2 г  $PCl_5$  и 20 г 2-фенилтетрагидропиранина. Выход 15.8 г (49%). Т. кип. 154—156 °С (0.4 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.2139,  $n_D^{20}$  1.5449,  $MR_D$  68.25, выч. 67.68. Найдено %: С 50.85; Н 4.58; Р 11.05.  $C_{11}H_{11}Cl_2OP$ . Вычислено %: С 50.60; Н 4.21; Р 11.86.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] С. В. Фридланд, А. И. Ефремов, Г. П. Анисимова, Р. В. Нурутдинова, ЖОХ, 48, 2193 (1978).

Поступило в Редакцию  
14 февраля 1983 г.  
ЖОХ, т. 53, в. 8

Казанский химико-технологический институт имени С. М. Кирова

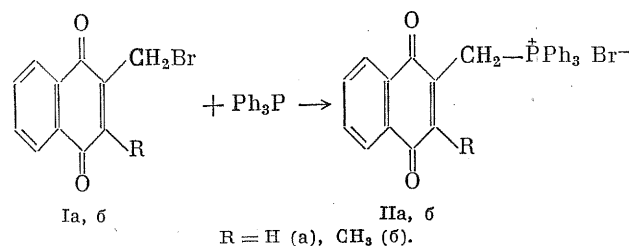
УДК 547.558.1+547.656

### РЕАКЦИЯ ГАЛОГЕНМЕТИЛНАФТОХИНОНОВ С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ

В. Н. Листван

Известно, что трифенилфосфин реагирует с *n*-бензохиноном с образованием аддукта, которому приписывалось разное строение. Его считали продуктом присоединения атома фосфора к углероду карбонильной группы [1] или же квазифосфониевой солью со связью P—O [2]. Доказано [3], что аддукт имеет строение бетаина, образующегося в результате присоединения молекулы трифенилфосфина к атому углерода C=C связи бензохинона. В то же время *o*-бензохинон, а также хлоранил, содержащий атомы галогена, дают с фосфинами продукты присоединения по кислороду [4].

Нами установлено, что хиноны, содержащие галогенметильные группы, такие как 2-бромметил-1,4-нафтохинон (Ia), вступают с трифенилфосфином в нуклеофильную реакцию замещения галогена с образованием нормальных фосфониевых солей. Реакция легко идет при комнатной температуре в разных растворителях, лучше в бензоле или толуоле, из которых фосфониевые соли выпадают в осадок.



Соли (IIa, б) легко растворяются в спирте, хлороформе и других полярных растворителях, с нитратом серебра дают осадок бромида серебра, при действии оснований образуют соответствующие илиды.

Хлорметилнафтохиноны с трифенилфосфином образуют аналогичные соли (хлориды), хотя и значительно медленнее ввиду меньшей способности хлора к реакциям нуклеофильного замещения.

[(1,4 - Нафтохинонил - 2) метил] трифенилфосфоний бромид (IIa). К раствору 5 г 2-бромметилнафтохинона (Ia) в 50 мл безводного бензола прибавляют по каплям при перемешивании в течение 30 мин раствор 5.3 г трифенилфосфина в 20 мл бензола. Тотчас же образуется осадок фосфониевой соли. Смесь оставляют на 3 ч для полного осаждения соли, осадок отфильтровывают, промывают бензолом. Получают кристаллическое вещество красно-коричневого цвета, разлагающееся при нагревании. Выход количественный, т. пл. 210 °С (разл.). Пересаживается из хлороформа эфиром. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 1720 с (C=O), 1600, 1500. Найдено %: Br 15.38, 15.29. C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>BrO<sub>2</sub>P. Вычислено %: Br 15.57.

[(3 - Метил - 1,4 - нафтохинонил - 2) метил] трифенилфосфоний бромид (IIб) получают аналогично. Осадок отфильтровывают через 5 ч. Вещество серого цвета, выход 92%, т. пл. 235° (разл.). Найдено %: Br 15.03, 14.92. C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>BrO<sub>2</sub>P. Вычислено %: Br 15.15.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] W. C. Davies, W. P. Walters, J. Chem. Soc., 1935, 1786.
- [2] A. Schönberg, R. Michaelis, Ber., 69, 1080 (1936).
- [3] F. Ramirez, S. Dershowitz, J. Am. Chem. Soc., 78, 5614 (1956).
- [4] P. Хадсон. Структура и механизмы реакций фосфорорганических соединений. Мир, 223 (1967).

Поступило в Редакцию  
21 февраля 1983 г.  
ЖОХ, т. 53, в. 8

Житомирский  
педагогический институт

УДК 547.558.1

### ПИРАЗОЛ-, ИЗОКСАЗОЛ- И ТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ СОЛИ ФОСФОНИЯ

И. В. Мегера

Известно, что соли фосфония и фосфорилиды широко используются во многих синтезах труднодоступных другими путями гетероциклических соединений, в частности производных пиррола, пиразола, изоксазола и триазола [1-3]. В литературе имеются немногочисленные сведения о фосфониевых солях, содержащих изоксазольный, пиразольный и триазольный циклы, способ получения которых сложен [2, 3].

С целью получения фосфор- и азотсодержащих гетероциклических соединений нами разработан удобный метод синтеза пиразол- и изоксазолсодержащих солей фосфония.