

## Выводы

Установлено, что анилид тиогликолевой кислоты с гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты вступает в реакцию меркаптолиза и переамидирования с образованием 2-диэтиламино-3-фенил-4-оксо-1,3,2-тиазафосфолана.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Л. И. Мизрах, Л. Ю. Полонская, Л. Н. Козлова, Авт. свид. 416360 (1972); Бюлл. изобр., № 7 (1974). — [2] Л. И. Мизрах, Л. Ю. Полонская, Л. Н. Козлова, Т. А. Бабушкина, Б. И. Брянцев, ЖОХ, 45, 1469 (1975). — [3] К. А. Петров, В. П. Евдаков, Г. И. Абрамцева, А. К. Струтман, ЖОХ, 32, 3070 (1962). — [4] А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик, О. С. Шулынина, ЖОХ, 40, 501 (1970). — [5] А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик, С. А. Терентьев, В. Е. Бельский, ЖОХ, 42, 2407 (1972). — [6] Н. В. Kleevens, J. R. Platt, J. Chem. Phys., 17, 470 (1949).

Поступило в Редакцию  
24 февраля 1975 г.  
ЖОХ, т. 46, в. 8

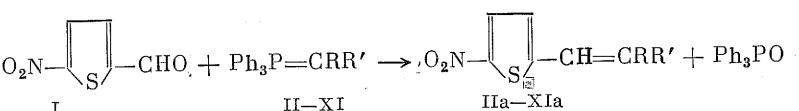
УДК 547.732.733 : 543.8 : 547.558.1

## ОБНАРУЖЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФОСФОРАНОВ ПРИ ПОМОЩИ 5-НИТРОТИФЕНАЛЬДЕГИДА

В. Н. Листван

Химия фосфоранов (фосфорилидов или фосфинметиленов) как одного из классов фосфорорганических соединений интенсивно развивается в течение двух последних десятилетий. Фосфораны весьма реакционноспособны и вступают во взаимодействие со многими веществами из различных классов химических соединений [1, 2].

Нами было обнаружено [3], что 5-нитротифенальдегид (I) обладает высокой реакционной способностью по отношению к фосфоранам.



Реакция осуществляется при комнатной температуре и сопровождается образованием желтых кристаллических осадков, поэтому может быть использована как качественная пробы на фосфораны.

Мы испытали в этой реакции наиболее обычные из применяемых стабильных фосфоранов II группы (по классификации [2], см. таблицу). Чувствительность реакции зависит от растворимости продуктов реакции (IIa—XIa). Наиболее легко образуют осадки при действии альдегида (I) ароилметилентрифенилфосфораны (V—X), из насыщенных или близких к насыщенным растворов которых осадок выпадает в течение 2—3 минут. Продукты, образующиеся из ацетил-(IV) и аллоксикарбонилметилен-трифенилфосфоранов (II, III), более растворимы в спирте и бензole. Качественная пробы с этими фосфоранами менее чувствительна, осадки выпадают медленнее, особенно при применении разбавленных растворов. Поэтому при необходимости быстро определить наличие фосфорана в смеси применяют насыщенные растворы. Открываемый минимум бензоилметилентрифенилфосфорана (V) в 96% этаноле составляет 0.7 мг/мл, для его *n*-бромпроизводного (VIII) 0.01 мг/мл, а для других ароилметилен-трифенилфосфоранов находится в пределах между соответствующими

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

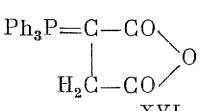
Фосфораны  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CRR}'$ , испытанные  
в реакции с 5-нитротиофенальдегидом

№ соединения	R	R'	Т. пл. производных (Па—XIa)
II	H	COOCH <sub>3</sub>	158.5° (156—157° [4])
III	H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	147—148 (96—98 [5])
IV	H	COCH <sub>3</sub>	131—132 (127 [6])
V	H	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	180—181 (181 [7])
VI	H	COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -n	189—190
VII	H	COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-n	228—229
VIII	H	COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-n	235
IX	H	COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -n	211 (212 [7])
X	H	COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -n	236—237
XI	Br	COOCH <sub>3</sub>	163 (132—133 [4])
XII	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOCH <sub>3</sub>	—
XIII	COCH <sub>2</sub> Cl	COOCH <sub>3</sub>	—
XIV	COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -n	COOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—
XV	COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -n	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—

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

Фосфораны типа (XII—XV), содержащие при илидином углероде две электроноакцепторные группы (ацильные или алкооксикарбонильные), 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 илидиным 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, гидроксиламин 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 бензole 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. Для получения производных с целью идентификации фосфоранов растворяют эквимолярные количества фосфорана (0.1—0.3 г) и 5-нитротиофенальдегида в минимальных количествах спирта и растворы смешивают. В случае ароилиметилентрифенилфосфоранов (V—X) нет необходимости особенно ограничивать количество растворителя. Выпавший осадок перекристаллизовывают из бензола. Если реакция велась в бензole, 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 реагент 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 иллидов. Изд. «Мир», М. (1969). — [2] Л. А. Яновская, Усп. хим., 30, 813 (1961). — [3] В. Н. Листван, ХГС, 1974, 1624. — [4] R. Kitamura, T. Yauichii, M. Hisaki, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 10, 1226 (1962); C. A., 59, 5109 (1963). — [5] G. Сагага, R. Ettore, Brit., 744, 961 (1956); C. A., 51, 1284 (1957). — [6] G. Combès, M. Неббельупск, J. Jедрут, Bull. Soc. chim., 1953, 315. — [7] С. В. Чукерман, В. М. Найдиченко, В. Ф. Лаврушин, ЖХХ, 32, 2324 (1962). — [8] R. F. Hindson, P. A. Schorard, Helv. chim. acta, 46, 2178 (1963).

Поступило в Редакцию

17 марта 1975 г.

ЖХХ, т. 46, в. 8

Житомирский  
педагогический институт

УДК 547.241

## 1-(N-АЛКИЛАМИНО)АЛКИЛФОСФОНАТЫ

### I. ЗАМЕЩЕННЫЕ 1,4,2-ОКСАЗАФОСФОРИНАНОЫ-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 галоидными алкилами, то фосфорильная группа значительно менее нуклеофильна и в подобные реакции вступает с трудом [2].

\* Сообщение I см. [1].