

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2-МЕТИЛ-1,4-НАФТОХИНОНА С Н-ФОСФОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛФОСФИНА

© 2019 г. Н. Р. Хасиятуллина*, Д. Р. Исламов, В. Ф. Миронов

*Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»,
ул. Академика Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия
e-mail: nadya.ksu@mail.ru

Поступило в Редакцию 8 июля 2019 г.
После доработки 8 июля 2019 г.
Принято к печати 11 июля 2019 г.

Показано, что направление реакции 2-метил-1,4-нафтохинона с Н-фосфониевыми солями, полученными на основе дифенилфосфина и трифторметансульфоновой и трифторуксусной кислот, зависит от природы аниона. Строение полученных моно- и дифосфинатов, а также квазифосфониевой соли установлено методами спектроскопии ЯМР и РСА.

Ключевые слова: дифенилфосфин, фосфинат, квазифосфониевая соль, фосфониевая соль, 2-метил-1,4-нафтохинон

DOI: 10.1134/S0044460X1911009X

Биологическая активность фосфонатов и фосфинатов обусловлена их способностью структурно имитировать фосфаты, карбоновые кислоты и тетраэдрические интермедиаты, образующиеся при превращениях амидных карбонильных групп в биологических системах. Живые организмы широко используют фосфорилированные интермедиаты в метаболических и сигнальных путях, однако фосфонаты и фосфинаты среди них встречаются довольно редко. Тем не менее, как синтетические, так и природные фосфонаты широко применяются в качестве антимикробных, противовирусных, противоопухолевых, противопаразитарных, гербицидных средств, а также флуоресцентных зондов [1–5].

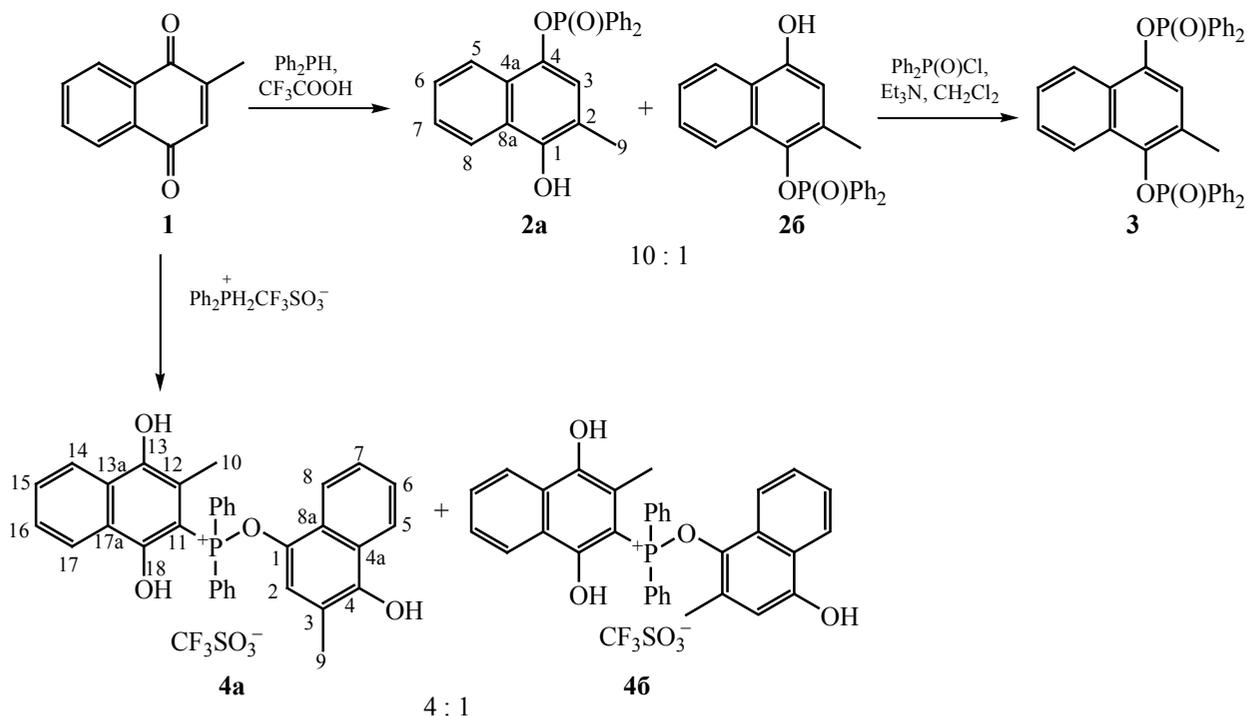
Фосфинаты являются универсальными предшественниками фосфорорганических соединений, благодаря высоким восстановительным свойствам они широко используются для создания связей фосфор–углерод и фосфор–кислород [6]. В настоящее время фосфинаты часто используются в качестве альтернативы трихлориду фосфора в син-

тезе фосфорорганических соединений с помощью реакций кросс-сочетания [7, 8], присоединения к алкенам и алкинам (гидрофосфинилирования), а также алкилирования.

Как правило, фосфинаты получают с помощью реакций трихлорида фосфора со спиртами, прямой этерификацией циклических фосфиновых кислот с помощью микроволнового излучения, а также этерификацией циклических фосфиновых кислот в присутствии пропилфосфонового ангидрида [9, 10].

Ранее нами было показано, что реакция хинонов с вторичными фосфинами протекает достаточно легко с образованием фосфониевых солей [11–13]. Однако 2-метил-1,4-нафтохинон неоднозначно реагирует с дифенилфосфином с образованием смеси соединений. В данной работе нами предпринята попытка ввести в реакцию с хиноном 1 Н-фосфониевые соли, образующиеся в результате протонирования дифенилфосфина сильными кислотами. Однако протонирование дифенилфосфина трифторуксусной кислотой протекает доста-

Схема 1.



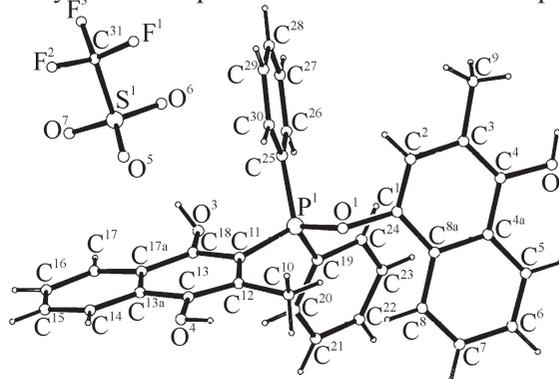
точно медленно и, согласно данным ЯМР ^{31}P , через 20 мин в реакционной массе присутствует только 3% Н-фосфониевой соли (δ_{P} 27.7 м. д., $^1J_{\text{PH}} = 517.5$ Гц).

В отличие от третичных фосфинов взаимодействие 2-метил-1,4-нафтохинона с дифенилфосфином в присутствии трифторуксусной кислоты протекает по другим направлениям. В данном случае не происходит фосфорилирования нафталинового кольца, а образуются два изомерных фосфината 2a, б в соотношении 10:1 (схема 1).

Полученная смесь фосфинатов 2a, б была обработана хлорангидридом дифенилфосфиновой кислоты в присутствии триэтиламина, что привело к фосфорилированию свободных гидроксильных групп и образованию дифосфината 3.

При использовании значительно более сильной трифторметансульфоновой кислоты первоначально образующийся трифлат дифенилфосфония взаимодействует с 2-метил-1,4-нафтохиноном по другому направлению – по пути образования изомерных квазифосфониевых солей 4 в соотношении 4:1 (схема 1). Тем не менее, в качестве побочных продуктов реакции также образуются изомерные фосфинаты 2 с суммарным выходом около 11%.

Строение основного изомера квазифосфониевой соли 4a было установлено методом рентгеноструктурного анализа. На рисунке приведена геометрия молекулы в кристалле. Атом фосфора имеет искаженную тетраэдрическую конфигурацию. Молекула имеет приблизительно плоский в преде-



Общий вид молекулы квазифосфониевой соли 4a в кристалле. Избранные длины связей (d , Å), валентные (φ , град) и торсионные углы (τ , град): $\text{P}^1\text{--O}^1$ 1.583(3), $\text{P}^1\text{--C}^{11}$ 1.770(4), $\text{P}^1\text{--C}^{19}$ 1.768(4), $\text{P}^1\text{--C}^{25}$ 1.784(4), $\text{O}^1\text{--P}^1\text{--C}^{19}$ 108.0(2), $\text{O}^1\text{--P}^1\text{--C}^{11}$ 104.7(2), $\text{C}^{11}\text{--P}^1\text{--C}^{25}$ 110.9(2), $\text{O}^1\text{--P}^1\text{--C}^{25}$ 105.9(2), $\text{C}^{11}\text{--P}^1\text{--C}^{19}$ 114.2(2), $\text{C}^1\text{--O}^1\text{--P}^1\text{--C}^{11}$ 173.9(3), $\text{C}^{11}\text{--P}^1\text{--C}^{19}\text{--C}^{24}$ -179.8(3), $\text{O}^1\text{--P}^1\text{--C}^{11}\text{--C}^{18}$ 172.3(3), $\text{C}^2\text{--C}^1\text{--O}^1\text{--P}^1$ 87.2(4), $\text{C}^1\text{--O}^1\text{--P}^1\text{--C}^{25}$ -69.0(3), $\text{C}^1\text{--O}^1\text{--P}^1\text{--C}^{19}$ 51.8(3).

Геометрические характеристики классических водородных связей молекуле соединения **4a**

Связь	Операция симметрии	D–H, Å	H···A, Å	D···A, Å	D–H···A, град
O ² –H ^{2A} ···O ⁶	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$	0.82	2.14	2.776(5)	134.4
O ³ –H ³ ···O ⁵	–	0.82	1.87	2.669(4)	164.1
O ⁴ –H ⁴ ···O ⁷	$x, y - 1, z$	0.82	2.04	2.777(4)	150.0

лах $-0.118(5)$ Å фрагмент O³C¹⁸C¹¹C¹²C¹⁰P¹O¹C¹, от которого атомы C¹⁹ и C²⁵ отклонены на расстояния $-1.504(4)$ и $1.443(4)$ Å. Он образует с плоскостью другого дигидроксиметилнафталинового фрагмента диэдральный угол $76.6(2)^\circ$.

Молекулы упакованы в кристалле за счет классических O–H···O-водородных связей в слое (*0bc*), которые, в свою очередь, упакованы за счет неклассических C–H···π и C–H···F-контактов. Параметры классических водородных связей приведены в таблице.

В спектрах ЯМР ¹H, ¹³C соединения **4** проявляются сигналы, соответствующие двум разным нафталиновым фрагментам, в одном из которых присутствует связь P–C (δ_C 102.18 м. д., дублет, C¹¹, $^1J_{PC} = 116.7$ Гц), а в другом аналогичный атом углерода имеет прямую КССВ от протона (δ_C 110.25 м. д., дублет, C², $^1J_{HC} = 159.2$ Гц). Введение фосфора в один из нафталиновых фрагментов подтверждается мультиплетностью сигналов углеродов в спектре ЯМР ¹³C{¹H}, проявляющихся в виде дублетов с соответствующими КССВ от фосфора (C¹⁰, C¹¹, C¹², C¹³, C^{13a}, C^{17a}, C¹⁸). Во втором нафталиновом фрагменте только сигналы углеродов C¹ и C^{8a} участвуют в спин-спиновой связи с атомом фосфора.

При длительном выдерживании в диметилформамиде квазифосфоновая соль подвергается гидролизу с образованием 3-метил-1,4-дигидрокси-нафтилдифенил фосфиноксида **5** и 2-метил-1,4-дигидрокси-нафталина **6** (схема 2).

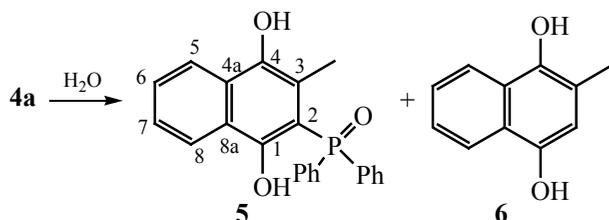
Целенаправленный гидролиз квазифосфониевой соли **4** эквимольным количеством воды в диэтиловом эфире позволил выделить фосфиноксид **5** в чистом виде. Спектральные данные свидетельствуют о том, что гидролиз протекает по связи P–OC, с отщеплением одного нафталинового фрагмента в виде 2-метил-1,4-нафталиндиола. В ИК спектре фосфиноксида **5** присутствует полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям фосфорильной группы P=O в области 1180 см^{-1} .

Таким образом, направление взаимодействия 2-метил-1,4-нафтохинона с H-фосфониевыми солями, полученными на основе дифенилфосфина, существенно зависит от природы противоиона. При использовании трифтохусусной кислоты происходит образование изомерных фосфинатов, тогда как при использовании трифторметансульфоновой кислоты образуются квазифосфониевые соли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹³C{¹H}, ³¹P и ³¹P{¹H} записаны на приборах Bruker Avance-400 [400 (¹H), 162.0 (³¹P), 100.6 МГц (¹³C)] или Bruker Avance-600 [600 (¹H), 242.0 (³¹P), 150.9 МГц (¹³C)] относительно сигнала остаточных протонов или углерода растворителя (¹H и ¹³C), или внешнего стандарта (H₃PO₄, ³¹P). ИК спектры записаны для суспензий веществ в вазелиновом масле на приборе Bruker Vector-22. Элементный анализ выполнен на приборе EuroVector-3000 (C, H) и вручную пирролизом навески в токе кислорода (P).

Схема 2.



Рентгеноструктурное исследование кристалла $C_{34}H_{28}O_4PCF_3O_3S$ (**4a**) проведено на дифрактометре Bruker Карра APEX II с рентгеновским излучением MoK_{α} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при 296(2) К. Используемые программы: APEX 3 [14], SAINT [15], учет поглощения – SADABS [16], расшифровка структуры SHELXT [17], уточнение структуры методом наименьших квадратов SHELXL-2014 [18] в пакете программ Olex 2 [19]. Кристаллы соединения **4a** триклинные, размер кристалла $0.412 \times 0.274 \times 0.182 \text{ мм}^3$, $M = 680.60 \text{ г/моль}$, пространственная группа $P-1$ (№ 2), $Z = 2$, $a = 9.9336(6) \text{ \AA}$, $b = 11.7897(7) \text{ \AA}$, $c = 14.6262(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 87.710(4)^\circ$, $\beta = 71.233(4)^\circ$, $\gamma = 85.994(4)^\circ$, $V = 1617.63(19) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 1.397 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0.216 \text{ мм}^{-1}$, собрано отражений 24847 ($-12 \leq h \leq 12$, $-14 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 18$), в пределах 2θ : от 3.464 до 52.844° , 6567 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0556$), 427 параметров уточнения, $R_1 = 0.0681$, $wR^2 = 0.1860$ [$I \geq 2\sigma(I)$], максимальная остаточная электронная плотность 1.03 (-0.34) $e \cdot \text{\AA}^{-3}$. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк рентгеноструктурных данных (CCDC 1938456).

4-Гидрокси-3-метилнафт-1-илдифенилфосфинат (2a). К раствору 0.5 мл (2.87 ммоль) фосфина в 5 мл CH_2Cl_2 при перемешивании и интенсивном барботировании аргона добавляли по каплям 0.22 мл (2.87 ммоль) трифторуксусной кислоты. Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ реакционной массы (CH_2Cl_2), δ_P , м. д. (J , Гц): 27.7 д ($^1J_{PH} = 517.5$ Гц) (3%), -39.6 с (97%). Через 20 мин к реакционной массе добавляли по каплям 0.99 г (5.75 ммоль) 2-метил-1,4-нафтохинона в 15 мл CH_2Cl_2 . Через 1.5 ч из реакционной массы желто-оранжевого цвета выпадал желто-оранжевый осадок фосфината **2a**. Осадок отфильтровали, сушили в вакууме (14 Торр). Выход 0.78 г (73%), т. пл. $202\text{--}204^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3485, 2727, 1601, 1350, 1284, 1266, 1195, 1176, 1121, 1076, 997, 944, 903, 755, 743, 688, 606. Спектр ЯМР 1H (ДМФА- d_7), δ , м. д. (J , Гц): 8.13 д. (1H, H^8 , $^3J_{HH} = 8.0$), 8.06 д.д. (4H, H^{11} , $^3J_{PH} = 12.3$, $^3J_{HH} = 7.0$), 7.64 т (2H, H^{13} , $^3J_{HH} = 6.8$), 7.58 д. д. (4H, H^{12} , $^3J_{HH} = 7.4$, $^2J_{HH} = 3.7$), 7.43 д. д. (1H, H^7 , $^3J_{HH} = 7.0$), 7.37 д. д. (1H, H^6 , $^3J_{HH} = 7.2$, $^3J_{HH} = 7.2$), 6.78 с (1H, H^3), 2.32 с. (3H, H^9). Спектр ЯМР ^{13}C ($^{13}C\{^1H\}$) (ДМФА- d_7),

δ_C , м. д. (J , Гц): 147.16 м (с) (C^1), 139.69 м (д) (C^4 , $^2J_{PC} = 8.5$), 132.77 д. т (д) (C^{13} , $^1J_{HC} = 153.0$, $^3J_{HC} = 7.5$, $^2J_{HC} = 6.5$), 131.80 д. м (д) (C^{10} , $^1J_{PC} = 136.8$, наложение с компонентами сигналов C^{11} и C^{13}), 131.72 д. м (д) (C^{11} , $^1J_{HC} = 162.8$, $^2J_{PC} = 10.3$, $^3J_{HC} = 7.7$), 128.97 д. м (д) (C^{12} , $^1J_{HC} = 162.9$, $^3J_{PC} = 13.6$, $^3J_{HC} = 7.3$), 126.58 м (с) (C^{8a}), 126.02 м (д) (C^2 , $^3J_{PC} = 5.1$), 125.69 д. д (с) (C^6 , $^1J_{HC} = 160.7$, $^3J_{HC} = 7.7$), 125.65 д. д (с) (C^7 , $^1J_{HC} = 161.0$, $^3J_{HC} = 7.8$), 122.22 д. д (с) (C^8 , $^1J_{HC} = 160.7$, $^3J_{HC} = 5.5$), 121.62 д. д (с) (C^5 , $^1J_{HC} = 161.9$, $^3J_{HC} = 7.0$), 119.01 д. м (д) (C^3 , $^1J_{HC} = 159.3$, $^3J_{PC} = 4.1$), 117.63 д. д (с) (C^{4a} , $^3J_{HC} = 6.4$, $^2J_{HC} = 5.9$), 16.10 к. д (с) (C^9 , $^1J_{HC} = 127.2$, $^3J_{HC} = 7.4$). Спектр ЯМР ^{31}P ($^{31}P\{^1H\}$) (ДМФА- d_7), δ_P , м. д.: 29.3 м (с). Масс-спектр (ЭУ), m/z : 375.2 [$M + 1$]⁺ ($C_{23}H_{19}O_3P$). Найдено, %: С 73.76, Н 5.13, Р 8.28. $C_{23}H_{19}O_3P$. Вычислено, %: С 73.79; Н 5.12; Р 8.27.

2-Метилнафт-1,4-дилбис(дифенилфосфинат) (3). К взвеси 0.14 г (0.37 ммоль) смеси фосфинатов **2** в 10 мл CH_2Cl_2 при барботировании аргона и перемешивании добавляли 0.06 мл (0.45 ммоль) безводного триэтиламина, затем добавляли по каплям 0.07 мл (0.37 ммоль) хлорангидрида дифенилфосфиновой кислоты. Реакционную массу кипятили 2 ч, осадок полностью растворялся. Через 12 ч реакционную массу осторожно промывали 10 мл насыщенного раствора хлорида аммония, слои разделяли. Водный слой экстрагировали CH_2Cl_2 , сушили $MgSO_4$. Экстракт упаривали досуха и промывали 15 мл диэтилового эфира. Выход 0.17 г (80%), белый порошок, т. пл. $160\text{--}165^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1635, 1600, 1317, 1261, 1214, 1158, 1130, 1113, 1077, 945, 880, 765, 728, 692, 546. Спектр ЯМР 1H (ДМФА- d_7), δ , м. д. (J , Гц): 8.14 д (1H, H^8 , $^3J_{HH} = 8.3$), 7.97 д. д (8H, H^{11} , $^3J_{PH} = 12.1$, $^3J_{HH} = 7.1$), 7.81 д (1H, H^5 , $^3J_{HH} = 8.5$), 7.69 т (4H, H^{13} , $^3J_{HH} = 6.2$), 7.62 м (8H, H^{12}), 7.38 д. д (1H, H^6 , $^3J_{HH} = 7.3$, $^3J_{HH} = 7.3$), 7.28 д. д (1H, H^7 , $^3J_{HH} = 7.3$, $^3J_{HH} = 7.3$), 6.78 с (1H, H^6), 2.17 с (3H, H^9). Спектр ЯМР ^{13}C ($^{13}C\{^1H\}$) (ДМФА- d_7), δ_C , м. д. (J , Гц): 150.88 уш. с (с) (C^4), 137.36 м. (д) (C^1 , $^2J_{PC} = 10.2$), 133.88 д. т (д) (C^{13} , $^1J_{HC} = 162.1$, $^3J_{HC} = 6.9$, $^2J_{HC} = 2.6$), 132.79 д. т (д) (C^{10} , $^1J_{PC} = 129.8$, $^3J_{HC} = 7.4\text{--}7.7$), 131.86 д. д. д (д) (C^{11} , $^1J_{HC} = 165.4$, $^3J_{PC} = 10.1$, $^3J_{HC} = 6.4$), 129.87 м (д) (C^{8a} , $^3J_{PC} = 2.0$), 129.10 д. д. д (д) (C^{12} , $^1J_{HC} = 162.8$, $^3J_{PC} = 13.0$, $^3J_{HC} = 7.4$), 127.00 м (д) (C^2 , $^3J_{PC} = 3.6$), 126.28 д.

д (с) (C^6 , $^1J_{HC} = 159.9$, $^3J_{HC} = 8.6$), 124.66 м (уш. с) (C^{4a}), 124.36 д. д (с) (C^7 , $^1J_{HC} = 160.7$, $^3J_{HC} = 8.3$), 122.58 д. д (с) (C^8 , $^1J_{HC} = 151.5$, $^3J_{HC} = 6.8$), 122.33 д. д (с) (C^5 , $^1J_{HC} = 162.5$, $^3J_{HC} = 7.0$), 110.73 д. д (с) (C^3 , $^1J_{HC} = 157.7$, $^3J_{HC} = 3.2$), 18.16 к. д (с) (C^9 , $^1J_{HC} = 127.6$, $^3J_{HC} = 4.7$). Спектр ЯМР ^{31}P ($^{31}P\{^1H\}$) (ДМФА- d_7), δ_P , м. д.: 29.5 м (с). Масс-спектр (ЭУ), m/z : 575.3 [$M + 1$]⁺ ($C_{35}H_{28}O_4P_2$). Найдено, %: С 73.16; Н 4.93; Р 10.68. $C_{35}H_{28}O_4P_2$. Вычислено, %: С 73.17; Н 4.91; Р 10.78.

Трифторметансульфонат (13,18-дигидрокси-12-метилнафт-11-ил)[(4-гидрокси-3-метилнафт-1-ил)окси]дифенилфосфония (4a). К раствору 0.5 мл (2.87 ммоль) дифенилфосфина в 5 мл CH_2Cl_2 при перемешивании и барботировании аргона добавляли 0.25 мл (2.87 ммоль) трифторметансульфокислоты. Реакция сопровождалась небольшим экзоэффектом. Через 30 мин к реакционной массе по каплям добавляли раствор 0.98 г (5.75 ммоль) 2-метил-1,4-нафтохинона в 10 мл CH_2Cl_2 . Реакция также сопровождалась экзоэффектом. Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ реакционной массы (CH_2Cl_2), δ_P , м. д.: 68.3 (**4a**, 72%), 69.6 (**4б**, 17%), 31.9 (**2a**, 8%), 32.4 (**2б**, 3%). Через 10 сут из реакционной массы выпадали кристаллы квазифосфониевой соли **4a**. Кристаллы отфильтровывали и сушили в вакууме (14 Торр). Выход 1.0 г (51%), т. пл. 185°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3440, 3070, 2725, 1624, 1600, 1219, 1172, 1120, 1052, 1035, 973, 935, 889, 867, 768, 748, 688, 638, 580, 533, 505. Спектр ЯМР 1H (ДМФА- d_7), δ , м. д. (J , Гц): 8.50 д. д (2H, $^3J_{HH} = 7.8$, $^3J_{HH} = 7.8$), 8.26 д. д (2H, $^3J_{HH} = 7.5$, $^3J_{HH} = 7.5$), 8.05–8.10 м (5H), 7.63–7.67 м (7H), 7.52 д. д (1H, $^3J_{HH} = 8.2$, $^3J_{HH} = 8.2$), 7.30 д. д (1H, $^3J_{HH} = 7.6$, $^3J_{HH} = 7.6$), 6.69 с (1H), 2.74 с (3H, CH_3), 2.23 с (3H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C ($^{13}C\{^1H\}$) (ДМФА- d_7), δ_C , м. д. (J , Гц): 154.57 д. д (д) (C^{18} , $^2J_{PC} = 5.3$, $^3J_{HC} = 4.3$), 153.03 уш. с (с) (C^4), 146.74 д. м (д) (C^{13} , $^3J_{PC} = 16.8$), 137.43 м (д) (C^9 , $^2J_{PC} = 12.4$), 135.02 д. т. д (д) ($C^{22,28}$, $^1J_{HC} = 165.9$, $^3J_{HC} = 8.8$, $^4J_{PC} = 2.5$), 133.12 д. м (д) ($C^{20,24,26,30}$, $^1J_{HC} = 164.0$, $^2J_{PC} = 11.7$), 131.35 м (д) (C^{8a} , $^3J_{PC} = 2.3$), 130.26 д. м (с) ($C^{6,7}$, наложение сигналов), 129.55 д. д. д (д) ($C^{21,23,27,29}$, $^1J_{HC} = 166.4$, $^3J_{PC} = 13.8$, $^3J_{HC} = 7.6$), 127.60 м (с) (C^{4a}), 127.59 м (с) (C^{13a} , $^3J_{PC} = 3.7$), 125.42 м (д) (C^{17a} , $^3J_{PC} = 8.6$), 127.21 д. д (с) (C^{15} , $^1J_{HC} = 161.7$, $^3J_{HC} = 6.8$), 126.74 д. д (с) (C^{16} , $^1J_{HC} = 167.7$, $^3J_{HC} = 7.0$),

124.83 м (с) (C^3), 124.83 д. д (с) (C^8 , $^1J_{HC} = 162.1$, $^3J_{HC} = 8.0$), 123.22 д. м (с) (C^{14}), 122.92 д. т. д (д) ($C^{19,25}$, $^1J_{PC} = 106.1$, $^3J_{HC} = 8.1$), 122.74 д. д (с) (C^{17} , $^1J_{HC} = 156.0$, $^3J_{HC} = 7.1$), 122.28 к. к (к) (C^{31} , $^1J_{FC} = 322.2$), 120.96 д. д (с) (C^5 , $^1J_{HC} = 159.0$, $^2J_{HC} = 6.5$), 119.18 д. к. д (д) (C^{12} , $^2J_{PC} = 6.4$, $^2J_{HC} = 6.2$), 110.25 д. м (с) (C^2 , $^1J_{HC} = 159.2$), 102.18 д. д. д (д) (C^{11} , $^1J_{PC} = 116.7$, $^3J_{HC} = 3.6$), 18.71 к. д (с) (C^9 , $^1J_{HC} = 128.4$, $^3J_{HC} = 4.3$), 15.62 к. д (д) (C^{10} , $^1J_{HC} = 128.9$, $^3J_{PC} = 1.8$). Спектр ЯМР ^{31}P ($^{31}P\{^1H\}$) (ДМФА- d_7), δ_P , м. д.: 68.5 м (с). Найдено, %: С 61.16; Н 4.13; Р 4.48; S 4.65. $C_{35}H_{28}F_3O_7PS$. Вычислено, %: С 61.76; Н 4.15; Р 4.55; S 4.71.

(1,4-Дигидрокси-3-метилнафт-2-ил)дифенилфосфиноксид (5). К квазифосфониевой соли (0.5 г, 0.73 ммоль) **4a** при перемешивании добавляли 5 мл диэтилового эфира и 0.01 мл (0.73 ммоль) воды и оставляли при комнатной температуре. Через 3 сут темно-розовый осадок отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход 0.25 г (93%), т. пл. 233–235°C (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3262, 1628, 1572, 1256, 1230, 1180, 1121, 1069, 1026, 808, 759, 750, 727, 700, 646, 576, 544, 532, 485. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 8.51 с (1H, OH), 8.25 д (1H, H^5 , $^3J_{HH} = 8.4$), 8.16 д (1H, H^8 , $^3J_{HH} = 8.4$), 7.77–7.68 м (6H, H^{11} , H^{13}), 7.66 д. д (1H, H^6 , $^3J_{HH} = 7.2$, $^3J_{HH} = 7.2$), 7.63 д. д. д (4H, H^{12} , $^3J_{HH} = 7.6$, $^3J_{HH} = 7.4$, $^2J_{HH} = 2.9$), 7.53 д. д (1H, H^7 , $^3J_{HH} = 7.6$, $^3J_{HH} = 7.6$), 1.75 с (3H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C ($^{13}C\{^1H\}$) (ДМСО- d_6), δ_C , м. д. (J , Гц): 157.84 уш. д (д) (C^1 , $^2J_{PC} = 2.9$), 147.58 д. к. д (д) (C^4 , $^3J_{PC} = 13.4$, $^3J_{HC} = 4.5$), 133.19 д. т. д (д) (C^{13} , $^1J_{HC} = 162.1$, $^3J_{HC} = 6.9$, $^3J_{PC} = 2.6$), 132.35 д. т. д (д) (C^{10} , $^1J_{PC} = 104.6$, $^3J_{HC} = 7.3$), 132.07 д. д. д (д) (C^{11} , $^1J_{HC} = 162.5$, $^2J_{PC} = 10.6$, $^3J_{HC} = 7.5$), 129.89 д (д) (C^{11} , $^4J_{PC} = 2.0$), 129.61 д. д. д (д) (C^{12} , $^1J_{HC} = 164.1$, $^3J_{PC} = 12.2$, $^3J_{HC} = 7.2$), 128.98 д. д (уш. с) (C^6 , $^1J_{HC} = 160.9$, $^3J_{HC} = 8.6$), 125.72 д. д (с) (C^7 , $^1J_{HC} = 161.8$, $^3J_{HC} = 8.4$), 125.07 м (д) (C^{8a} , $^3J_{PC} = 10.7$), 123.29 д. д (уш. с) (C^5 , $^1J_{HC} = 163.1$, $^3J_{HC} = 6.8$), 122.31 д. д (с) (C^8 , $^1J_{HC} = 162.2$, $^3J_{HC} = 6.9$), 117.79 д. к. д (д) (C^3 , $^2J_{PC} = 9.5$, $^3J_{HC} = 5.8$), 101.69 д. т. д (д) (C^2 , $^1J_{PC} = 102.5$, $^3J_{HC} = 3.8$), 16.90 к. д (д) (C^9 , $^1J_{HC} = 127.6$, $^3J_{PC} = 5.1$). Спектр ЯМР ^{31}P ($^{31}P\{^1H\}$) (ДМСО- d_6), δ_P , м. д.: 44.2 м (с). Масс-спектр (ESI), m/z : 374.11 [M]⁺ ($C_{23}H_{19}O_3P$). Найдено, %: С 73.76; Н 5.13; Р 8.28. $C_{23}H_{19}O_3P$. Вычислено, С 73.79; Н 5.12; Р 8.27.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang Y., Good G.N., Zhou X., Stains C.I. // Chem. Commun. 2019. Vol. 55. N 42. P. 5962. doi 10.1039/c9cc02492a
2. Peck S.C., Gao J., van der Donk W.A. Methods in Enzymology. Oxford: Elsevier Inc., 2012. Vol. 516. P. 101. doi 10.1016/B978-0-12-394291-3.00029-0
3. Rodriguez J.B., Gallo-Rodriguez C. // Chem. Med. Chem. 2019. Vol. 14. N 2. P. 190. doi 10.1002/cmdc.201800693
4. Mucha A., Kafarski P., Berlicki L. // J. Med. Chem. 2011. Vol. 54. N 17. P. 5955. doi 10.1021/jm200587f
5. Virieux D., Volle J.-N., Bakalara N., Pirat J.-L. // Top. Curr. Chem. 2015. Vol. 360. P. 39. doi 10.1007/128_2014_566
6. Montchamp J.-L. // Acc. Chem. Res. 2014. Vol. 47. N 1. P. 77. doi 10.1021/ar400071v
7. Lei H., Stoakes M.S., Schwabacher A.W. // Synthesis. 1992. N 12. P. 1255. doi 10.1055/s-1992-26352
8. Holt D.A., Erb J.M. // Tetrahedron Lett. 1989. Vol. 30. N 40. P. 5393. doi 10.1016/S0040-4039(01)80576-1
9. Keglevich G., Kiss N.Z., Mucsi Z., Jablonkai E., Bálint E. // Green Process Synth. 2014. Vol. 3. P. 103. doi 10.1515/gps-2013-0106
10. Kiss N.Z., Keglevich G. // Curr. Org. Chem. 2014. Vol. 18. N 20. P. 2673. doi 10.2174/1385272819666140829011741
11. Хасиятуллина Н.Р., Вазыхова А.М., Миронов В.Ф. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 12. С. 2084; Khasiyatullina N.R., Vazykhova A.M., Mironov V.F. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 12. P. 2895. doi: 10.1134/S1070363217120258
12. Mironov V.F., Khasiyatullina N.R., Krivolapov D.B. // Tetrahedron Lett. 2015. Vol. 56. N 51. P. 7132. doi 10.1016/j.tetlet.2015.11.039
13. Хасиятуллина Н.Р., Миронов В.Ф. // ЖОрХ. 2015. Т.51. Вып. 9.С. 1369; Khasiyatullina N.R., Mironov V.F. // Russ. J. Org. Chem. 2015. Vol. 51. N 9. P. 1343. doi 10.1134/S1070428015090225
14. Bruker APEX3 Crystallography software Suite, Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA, 2016.
15. Bruker SAINT. Crystallography software Suite, Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA, 2016.
16. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. Vol. 48. P. 3. doi 10.1107/S1600576714022985
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
19. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

Some Features of Reaction of 2-Methyl-1,4-naphthoquinone with H-Phosphonium Salts Based on Diphenylphosphine

N. R. Khasiyatullina*, D. R. Islamov, and V. F. Mironov

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", ul. Akademika Arbuzova, 8, Kazan, 420088 Russia
*e-mail: nadya.ksu@mail.ru

Received July 8, 2019; revised July 8, 2019; accepted July 11, 2019

It was shown that the direction of the reaction of 2-methyl-1,4-naphthoquinone with H-phosphonium salts obtained from diphenylphosphine and trifluoromethanesulfonic or trifluoroacetic acids depends on the nature of the anion. Structure of the obtained mono- and diphosphinates, as well as the quasi-phosphonium salt, was established by NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction methods.

Keywords: diphenylphosphine, phosphinate, quasi-phosphonium salt, phosphonium salt, 2-methyl-1,4-naphthoquinone