ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, Том 55, № 1, с. 160–164

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К 85-летнему юбилею академика РАН А.И. Коновалова

УДК 547.567; 661.185.233

УДОБНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДИФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ 2-МЕТИЛ-1,4-НАФТОХИНОНА

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

ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. акад. Арбузова 8
**e-mail: nadya.ksu@mail.ru*

Поступила в редакцию 15 ноября 2018 г.
После доработки 15 ноября 2018 г.
Принята к публикации 18 ноября 2018 г.

Предложен эффективный метод синтеза новых 1,4-диоксо- и 1,4-дигидроксинафтилзамещенных дифосфониевых солей на основе 2-метил-1,4-нафтохинона и трифторацетатов 1,4-бис(дифенилфосфонио) бутана и 1,5-бис(дифенилфосфонио)пентана. Строение полученных дифосфониевых солей установлено методами спектроскопии ЯМР.

Ключевые слова: третичные фосфины, PH-фосфониевые соли, дифосфониевые соли, 2-метил-1,4-нафтохинон, трифторуксусная кислота.

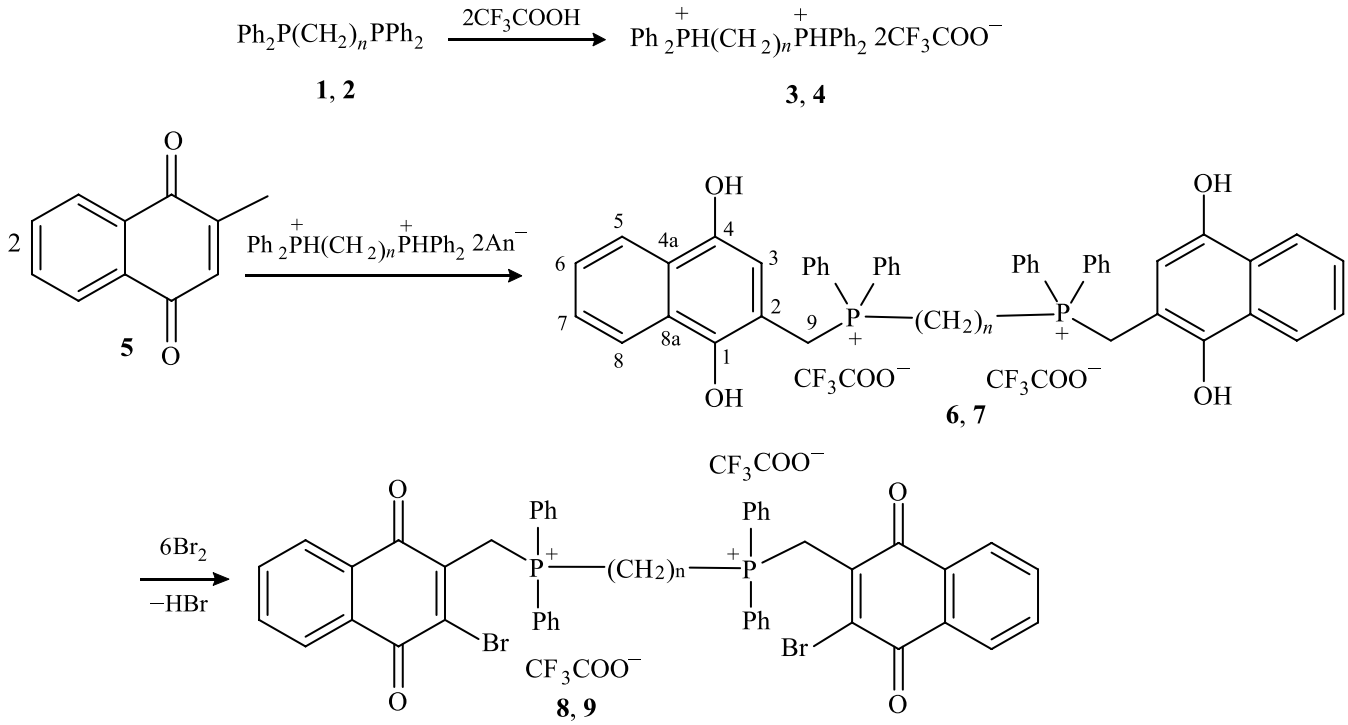
DOI: 10.1134/S0514749219010178

Методы введения фосфониевого центра в молекулы органических веществ достаточно широко описаны в литературе [1–5]. Среди них особое место занимает развиваемый нами в последние годы метод получения солей фосфония, основанный на реакциях присоединения легко доступных P–H-фосфониевых солей к эпоксидам, 1,4-нафтохинону и его производным [6–8]. Метод позволяет получать новые фосфониевые соли в более мягких условиях, без использования в реакциях третичных фосфинов [9–11]. PH-фосфониевые соли, содержащие лабильную связь P–H, достаточно легко получаются на основе реакций триалкил(арил) фосфинов с сильными кислотами [12].

На примере 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана **1** и 1,5-бис(дифенилфосфино)пентана **2** нами установлено, что последние также протонируется трифторуксусной кислотой с образованием P–H-дифосфониевых солей **3, 4** in situ (схема 1), которые далее способны реагировать с двукратным количеством 2-метил-1,4-нафтохинона. Реакции протекают в мягких условиях с образованием функционально замещенных дифосфониевых солей **6, 7**. В отличие от ранее описанного случая фофорилирования нафталинового фрагмента [8], в данном процессе фосфониевая группа вводится в метильный заместитель исходного хинона.

Строение полученных дифосфониевых солей было доказано физическими методами исследования. Присутствие гидроксильных групп в нафталиновом фрагменте в соединении **6** подтверждается наличием в ИК спектре широкой полосы в области 3070 см$^{-1}$ и отсутствием полосы поглощения в области 1690–1655 см$^{-1}$, характерной для колебаний сопряженной связи C=O хинонов. В спектрах ЯМР ^{13}C и ^{13}C–{^{1}H} соединения **6** резонанс углеродов, связанных с кислородом, проявляется в наиболее слабых полях 146.77 м.д. (C^{4}, $^{4}J_{PC}$ 2.2 Гц), 144.18 м.д. (C^{1}, $^{3}J_{PC}$ 7.7 Гц). Об образовании новой связи P–C свидетельствует величина химического

Схема 1.



n = 4 (**1**, **3**, **6**, **8**), 5 (**2**, **4**, **7**, **9**).
An = CF_3COO.

сдвига атома фосфора с δ_P 25.3 м.д. в спектрах ЯМР ^{31}P-{^1H} (ДМСО-d_6), проявляющегося в характерных для фосфониевых солей более слабых полях по сравнению с исходным дифосфином. Введение фосфора в метильные группы во втором положении нафталиновых фрагментов согласуется с изменением химических сдвигов и мультиплетностью сигналов углеродов солей по сравнению с исходным нафтохиноном. Полученные соли **6, 7** были окислены избытком брома. В результате реакции происходит образование фосфорилированных дихинонов **8, 9** и введение брома в 3 положение нафталинового фрагмента, без изменения основного остова молекулы (схема 1).

Анализ спектральных данных показывает, что дифосфониевый мостик между двумя хинонными фрагментами остается неизменным в результате реакции. В спектрах имеются сигналы двух углеродов CH_2 групп с прямыми константами $^1J_{PC}$, что свидетельствует о сохранении фосфониевой группы в метиленовом фрагменте исходного нафтохинона. Молекулы симметричны, о чем свидетельствует лишь один набор сигналов в спектрах ЯМР. Смещение сигналов углеродов C^1 и C^4 соединения **8** в более слабые поля (181.08 и 176.03 м.д., соответственно) по сравнению с сигналами C–OH в дифосфониевой соли **6** доказывает структурное изменение дигидроксинафталинового фрагмента на *пара*-хинонный.

Таким образом, предложен эффективный способ синтеза функционально замещенных дифосфониевых солей, содержащих 1,4-диоксо- и 1,4-дигидроксинафталиновый фрагменты, основанный на реакции 2-метил-1,4-нафтохинона и соответствующих P–H-дифосфониевых солей и последующей реакцией бромирования.

PH-дифосфониевые соли 3, 4. К раствору 0.30 г фосфина **1** или **2** в 5 мл CH_2Cl_2 по каплям добавляли двукратное количество трифторуксусной кислоты при постоянном перемешивании и барботировании аргона. Реакционная масса перемешивалась в течение 2 ч.

Бис(трифторацетат) 1,4-бис[(1,4-дигидроксинафт-2-илметил)дифенилфосфонио]бутана 6. К раствору 0.48 г (0.73 ммоль) фосфониевой соли **2** в 5 мл CH_2Cl_2 при перемешивании и барботировании аргоном по каплям добавляли 0.25 г (1.46 ммоль) 2-метил-1,4-нафтохинона в 5 мл CH_2Cl_2. Через 24 ч реакционную массу оранжевого цвета упаривали в вакууме (14 Торр), остаток растворяли в 15 мл диэтилового эфира. Выпавший розовый осадок отфильтровали, высушили в вакууме (14 Торр). Выход 0.65 г (90 %), т.пл. 210-212°С. ИК спектр, см$^{-1}$: 3070, 2726, 1680, 1629, 1592, 1313, 1268, 1194, 1117, 1074, 998, 851, 773, 740, 722, 691, 517, 482. Спектр ЯМР ^{1}H, ДМСО-d_6, δ, м.д.: 9.60 уш. с (OH, 1H), 9.22 уш. с (OH, 1H), 7.98 м (H^5, H^8, 2H), 7.82 т.д (H^{13}, 2H, $^3J_{HH}$ 7.1, $^5J_{PH}$ 1.5 Гц), 7.74 д. д. д (H^{11}, 4H, $^3J_{PH}$ 12.1, $^3J_{HH}$ 7.3, $^4J_{HH}$ 1.1 Гц), 7.65 д. д. д (H^{12}, 4H, $^3J_{HH}$ 8.0, $^3J_{HH}$ 7.3, $^4J_{HH}$ 3.4 Гц), 7.44 м (H^6, H^7, 2H, $^3J_{HH}$ 7.9, $^3J_{HH}$ 7.4 Гц), 6.13 д (H^3, 1H, $^4J_{PH}$ 1.5 Гц), 4.61 д (CH_2, 2H, $^2J_{HP}$ 15.1 Гц), 2.86 уш. м (CH_2, 2H), 1.65 уш. м (CH_2, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C/^{13}C-{^{1}H}, ДМСО-d_6, δ_C, м.д.: 158.77 к (к) (C^{16}, $^2J_{FC}$ 31.5 Гц), 146.77 д (д) (C^4, $^4J_{PC}$ 2.2 Гц), 144.18 м (д) (C^1, $^3J_{PC}$ 7.7, $^3J_{HC}$ 3.7 Гц), 135.04 д.т.д (д) (C^{13}, $^1J_{HC}$ 151.5, $^2J_{HC}$ 4.4, $^4J_{PC}$ 2.9 Гц), 133.44 д.м (д) (C^{11}, $^1J_{HC}$ 164.7, $^2J_{PC}$ 9.5, $^3J_{HC}$ 7.7 Гц), 130.19 д.д.д (д) (C^{12}, $^1J_{HC}$ 165.8, $^3J_{PC}$ 12.1, $^3J_{HC}$ 7.3, $^2J_{HC}$ 4.4 Гц), 126.70 м (д) (C^{8a}, наложился с компонентой сигнала C^7, $^3J_{PC}$ 3.3 Гц), 126.13 д. д (с) (C^7, наложился с сигналом C^{8a}, $^1J_{HC}$ 160.3, $^3J_{HC}$ 7.7 Гц), 125.67 м (д) (C^{4a}, $^4J_{PC}$ 2.2 Гц), 122.58 два д (уш. с) (C^5, C^8, $^1J_{HC}$ 161.7 Гц), 119.08 д. т (д) (C^{10}, $^1J_{PC}$ 81.4, $^3J_{HC}$ 8.1 Гц), 117.59 к (к) (C^{20}, $^1J_{FC}$ 299.3 Гц), 110.22 д. д (д) (C^3, наложился с компонентой сигнала C^2, $^1J_{HC}$ 158.1, $^3J_{PC}$ 2.9 Гц), 109.75 м (д) (C^2, $^2J_{PC}$ 8.8 Гц, наложился с компонентой сигнала C^3), 23.19 т.д (д) (CH_2, $^1J_{HC}$ 135.7, $^1J_{PC}$ 46.9 Гц), 22.51 т. д.м (д) (CH_2, $^1J_{HC}$ 134.6, $^2J_{PC}$ 18.0 Гц), 18.55 т.д (д) (CH_2, $^1J_{HC}$ 133.5, $^1J_{PC}$ 50.6 Гц). ЯМР ^{31}P-{^{1}H}/^{31}P, ДМСО-d_6, δ_P, м.д.: 25.3 уш. с (с). Найдено, %: C 64.91, H 4.62, P 6.19. $C_{54}H_{46}F_6O_8P_2$. Вычислено, %: C 64.93; H 4.64; P 6.20.

Бис(трифторацетат) 1,5-бис[(1,4-дигидроксинафт-2-илметил)дифенилфосфонио]пентана 7. К раствору 0.45 г (0.68 ммоль) фосфониевой соли **4** в 5 мл CH_2Cl_2 при перемешивании и барботировании аргоном по каплям добавляли 0.23 г (1.36 ммоль) 2-метил-1,4-нафтохинона в 5 мл CH_2Cl_2. Через 24 ч реакционную массу оранжевого цвета упаривали в вакууме (14 Торр), остаток растворяли в 15 мл диэтилового эфира. Выпавший розовый осадок отфильтровали, высушили в вакууме (14 Торр). Выход 0.64 г (93 %), т.пл. 103–107°С. ИК спектр, см$^{-1}$: 3100, 2728, 1674, 1596, 1303, 1199, 1131, 1074, 1027, 998, 799, 771, 742, 720, 691, 505. Спектр ЯМР ^{1}H, ДМСО-d_6, δ, м.д.: 9.49 уш. с (OH, 1H), 9.06 уш. с (OH, 1H), 8.00 д.д (H^5, 1H, $^3J_{HH}$ 9.0, $^3J_{HH}$ 8.9 Гц), 7.77 м (H^8, H^{11}, H^{13}, 5H, $^3J_{PH}$ 12.0, $^3J_{HCCH}$ 7.3, $^3J_{HCCH}$ 7.6 Гц), 7.63 м (H^7, H^{12}, 3H, $^3J_{HH}$ 7.9, $^3J_{HH}$ 7.7 Гц), 7.43 д.д (H^6, 1H, $^3J_{HH}$ 7.6, $^3J_{HH}$ 7.6 Гц), 6.14 д (H^3, 1H, $^4J_{HP}$ 1.3 Гц), 4.60 д (CH_2, 2H, $^2J_{HP}$ 15.0 Гц), 2.79 уш. м (CH_2, 2H), 1.48 уш. м (CH_2, 2H), 1.38 уш. м (CH_2, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C/^{13}C-{^{1}H}, ДМСО-d_6, δ_C, м.д.: 158.49 к (к) (C^{16}, $^2J_{FC}$ 30.9 Гц), 146.82 д (д) (C^4, $^4J_{PC}$ 2.5 Гц), 144.21 м (д) (C^1, $^3J_{PC}$ 7.5 Гц), 135.00 уш. д. (д) (C^{13}, $^1J_{HC}$ 162.3, $^4J_{PC}$ 2.2 Гц), 133.56 д.д.д (д) (C^{11}, $^1J_{HC}$ 165.6, $^2J_{PC}$ 9.1, $^3J_{HC}$ 7.7 Гц), 130.18 д.д.д. д (д) (C^{12}, $^1J_{HC}$ 164.5, $^3J_{PC}$ 11.9, $^3J_{HC}$ 7.5, $^2J_{HC}$ 6.4 Гц), 126.70 м (д) (C^{8a}, наложился с компонентой сигнала C^7, $^3J_{PC}$ 3.6 Гц), 126.10 д.м (с) (C^7, наложился с сигналом C^{8a}, $^1J_{HC}$ 158.7 Гц), 125.70 м (уш. с) (C^{4a}, наложился с сигналом C^6), 125.70 д.м (уш. с) (C^6, наложился с сигналом C^{4a}, $^1J_{HC}$ 158.7, $^3J_{HC}$ 7.5 Гц), 122.63 два д (уш. с) (C^5, C^8, $^1J_{HC}$ 161.4, $^1J_{HC}$ 160.6 Гц), 119.20 д. т (д) (C^{10}, $^1J_{PC}$ 81.5, $^3J_{HC}$ 7.2 Гц), 117.60 к (к) (C^{20}, $^1J_{FC}$ 298.6 Гц), 110.29 д.д (д) (C^3, наложился с компонентой сигнала C^2, $^1J_{HC}$ 157.6, $^3J_{PC}$ 2.2 Гц), 109.91 м (д) (C^2, $^2J_{PC}$ 8.8, наложился с компонентой сигнала C^3), 23.46 т.д (д) (CH_2, $^1J_{HC}$ 133.8, $^1J_{PC}$ 47.5 Гц), 21.29 д.т (с) (CH_2, $^1J_{HC}$ 128.8 Гц), 19.49 т.д (д) (CH_2, $^1J_{HC}$ 130.9, $^1J_{PC}$ 49.2 Гц), 19.37 т.д (д) (CH_2, $^1J_{HC}$ 129.9, $^2J_{PC}$ 13.5 Гц). ЯМР ^{31}P-{^{1}H}/^{31}P, ДМСО-d_6, δ_P, м.д.: 26.6 уш. с (с). Найдено, %: C 65.21, H 4.72, P 6.19. $C_{55}H_{48}F_6O_8P_2$. Вычислено, %: C 65.22; H 4.78; P 6.12.

Бис(трифторацетат) 1,4-бис[(3-бром-1,4-диоксонафт-2-илметил)дифенилфосфонио]бутана 8. К раствору 0.31 г (0.32 ммоль) фосфониевой соли **6** в 10 мл CH_2Cl_2 при постоянном перемешивании добавляли шестикратный избыток 0.10 мл (1.92 ммоль) брома. Через 2 ч, после окончания

выделения HBr (контроль лакмусом) оранжевую реакционную массу упарили в вакууме (14 Торр), остаток растирали в 10 мл сухого диэтилового эфира. Полученный желто-оранжевый осадок отфильтровали, высушили в вакууме (14 Торр). Выход 0.32 г (86%), т.пл. 200–205°C. ИК спектр, см$^{-1}$: 1777, 1674, 1656, 1587, 1331, 1315, 1279, 1157, 1113, 961, 889, 816, 721, 708, 708, 689, 440. Спектр ЯМР ^{1}H, CD_2Cl_2, δ, м.д.: 8.09 д (H^5, 1H, $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 7.94 м (H^6, H^7, H^8, H^{13}, 5H), 7.78 м (H^{12}, 2H), 7.66 уш. с (H^{11}, 2H), 4.72 д (H^9, 2H, $^2J_{PH}$ 15.9 Гц), 3.63 уш. м (CH_2), 2.06 уш. с (CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C-{^{1}H}/^{13}C-dept, CD_2Cl_2, δ_C, м.д.: 181.08 (с) (C^1), 176.03 (с) (C^4), 157.58 (к) (C^{16}, $^2J_{FC}$ 40.6 Гц), 144.32 (д) (C^3, $^2J_{PC}$ 10.5 Гц), 141.22 (д) (C^2, $^3J_{PC}$ 10.2 Гц), 135.38 (с) (C^{13}, CH), 134.86 (с) (C^6, CH), 134.69 (с) (C^7, CH), 133.86 (д) (C^{11}, CH, $^2J_{PC}$ 9.4 Гц), 130.78 (с) (C^{4a}), 130.51 (с) (C^{8a}), 130.38 (д) (C^{12}, CH, $^3J_{PC}$ 12.2 Гц), 127.85 (с) (C^5, CH), 127.46 (с) (C^8, CH), 116.71 (д) (C^{10}, $^1J_{PC}$ 83.2 Гц), 114.87 (к) (C^{17}, $^1J_{FC}$ 286.4 Гц), 28.47 (д) (CH_2, $^1J_{PC}$ 49.2 Гц), 23.17 (д) (CH_2, $^1J_{PC}$ 48.1 Гц), 23.13 (д) (CH_2, $^2J_{PC}$ 19.6 Гц). ЯМР ^{31}P-{^{1}H} / ^{31}P, $CDCl_3$, δ_P, м.д.: 27.8 уш.с (с). Найдено, %: C 56.20, H 3.40, P 5.36. $C_{54}H_{40}Br_2F_6O_8P_2$. Вычислено, %: C 56.27, H 3.50, P 5.37.

Бис(трифторацетат) 1,5-бис[(3-бром-1,4-диоксонафт-2-илметил)дифенилфосфониo]пентана 9. К раствору 0.36 г (0.35 ммоль) фосфониевой соли **7** в 10 мл CH_2Cl_2 при постоянном перемешивании добавляли шестикратный избыток 0.12 мл (2.13 ммоль) брома. Через 2 ч, после окончания выделения HBr (контроль лакмусом) оранжевую реакционную массу упарили в вакууме (14 Торр), остаток растирали в 10 мл сухого диэтилового эфира. Полученный оранжевый осадок отфильтровали, высушили в вакууме (14 Торр). Выход 0.38 г (92%), т.пл. 85–87°C. ИК спектр, см$^{-1}$: 1779, 1675, 1588, 1314, 1277, 1250, 1210, 1161, 1108, 1026, 997, 957, 745, 722, 688, 525. Спектр ЯМР ^{1}H, $CDCl_3$, δ, м.д.: 7.98 уш. с (H^5, 1H), 7.84 м (H^6, H^7, H^8, 3H), 7.72 м (H^{12}, H^{13}, 3H), 7.62 уш. с (H^{11}, 2H), 4.68 д (H^9, 2H, $^2J_{PH}$ 15.6 Гц), 3.33 уш. м (CH_2, 2H), 1.97 уш. с (CH_2, 1H), 1.84 уш. с (CH_2, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C/^{13}C-{^{1}H}, $CDCl_3$, δ_C, м.д.: 180.85 с (с) (C^1), 176.05 с (с) (C^4), 157.57 к (к) (C^{16}, $^2J_{FC}$ 41.1 Гц), 144.16 м (д) (C^3, $^2J_{PCC}$ 10.6 Гц), 141.38 м (д) (C^2, $^3J_{PCCC}$ 9.9 Гц), 135.44 д.м (с) (C^{13}, $^1J_{HC}$ 167.2 Гц), 134.96 д.м (с) (C^6, $^1J_{HC}$ 162.8 Гц), 134.91 д.м (с) (C^7, $^1J_{HC}$ 162.8 Гц), 135.65 д.м (д) (C^{11}, $^1J_{HC}$ 165.0, $^2J_{PCC}$ 9.2 Гц), 130.54 д.м (д) (C^{12}, $^1J_{HC}$ 167.3, $^3J_{PC}$ 12.5 Гц), 130.53 м (с) (C^{4a}), 130.29 м (с) (C^{8a}), 127.98 д.м (с) (C^5, $^1J_{HC}$ 165.8 Гц), 127.58 д.м (с) (C^8, $^1J_{HC}$ 165.8 Гц), 116.58 д.м (д) (C^{10}, $^1J_{PC}$ 83.3 м), 114.86 (к) (C^{17}, $^1J_{FC}$ 286.1 Гц), 28.06 т.д (д) (CH_2, $^1J_{HC}$ 152.6, $^1J_{PC}$ 48.8 Гц), 23.82 т.д (д) (CH_2, наложился с компонентами сигнала C^{15}, C^{16}, $^1J_{PC}$ 48.4 Гц), 23.58 т.д (д) (CH_2, наложился с компонентами сигнала C^{14}, C^{16}, $^2J_{PC}$ 15.8 Гц), 21.77 т (с) (CH_2, наложился с компонентами сигнала C^{14}, C^{15}). ЯМР^{31} P-{^{1}H} / ^{31}P, $CDCl_3$, δ_P, м.д.: 27.5 уш. с (с). Найдено, %: C 56.60, H 3.59, P 5.26. $C_{55}H_{42}Br_2F_6O_8P_2$. Вычислено, %: C 56.62; H 3.63; P 5.31.

Спектры ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{13}C-{^{1}H}, ^{31}P и ^{31}P-{^{1}H} записаны на приборах Bruker Avance-400 (400 МГц, ^{1}H; 162.0 МГц, ^{31}P; 100.6 МГц, ^{13}C) или Bruker Avance-600 (600 МГц, ^{1}H; 242.9 МГц, ^{31}P; 150.9 МГц, ^{13}C), относительно сигнала остаточных протонов или углерода растворителя (^{1}H и ^{13}C), или внешнего стандарта – H_3PO_4 (^{31}P). 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 пиролизом навески в токе кислорода (Br, P). Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00224 мол_а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suin S., Shrivastava N.K., Maiti S., B.B. Khatua, *Appl. Clay Sci.*, **2014**, *95*, 182. Doi 10.1016/j.clay.2014.04.009.
2. Gómez R., Segura J.L., Martín N. *J. Org. Chem.* **2000**,

65, *22*, 7566. Doi 10.1021/jo0009649.
3. Белецкая И.П., Казанкова М.А. *ЖОрХ*., **2002**, *38*, 10, 1447. [Beletskaya I.P., Kazankova M.A. *Rus. J. Org. Chem*., **2002**, 3*8*, 10, 1391]. Doi 10.1023/A:1022685801622.
4. Allen D.W., Tebby J.S. *Organophosphorus Chem*., **2001**, 33. Doi 10.1039/9781847554529.
5. Arisawa M., Yamaguchi M. *ACS Symposium Series*, **2009**, *965,* 22, 477. Doi 10.1021/bk-2007-0965.ch022.
6. Миронов В.Ф., Карасева А.Н., Низамов И.С., Кедров И.С., Коновалов А.И. *ЖОрХ*., **2004**, *40*, 6, 946. [Mironov V.F., Karaseva A.N., Nizamov I.S., Kedrov I.S., Konovalov A.I. *Russ. J. Org. Chem*., **2004**, *40*, 6, 910.] Doi 10.1023/B:RUJO.0000044560.16795.94.
7. Цепаева О.В., Немтарев А.В., Миронов В.Ф. *ЖОрХ*., **2017**, *53*(4), 614. [Tsepaeva O.V., Nemtarev A.V., Mironov V.F. *Russ. J. Org. Chem*., **2017**, *53*, 4, 621.] Doi 10.1134/S1070428017040212.
8. Khasiyatullina N.R., Vazykhova A.M., Mironov V.F., Krivolapov D.B., Voronina Yu.K., Voloshina A.D., Kulik N.V., Strobykina A.S. *Mendeleev Commun*., **2017**, 27, *2*, 134. Doi 10.1016/j.mencom.2017.03.008.
9. Bogdanov, A.V., Mironov, V.F., Khasiyatullina, N.R., Krivolapov, D.B., Litvinov, I.A., Konovalov, A.I. *Phosphorus. Sulfur. Silicon and Relat. Elem*., **2008**, *183,* 2–3, 571. Doi 10.1080/10426500701764965.
10. Хасиятуллина, Н.Р., Миронов, В.Ф. *ЖорХ*., **2015**, *51,* 9, 1369. [Khasiyatullina, N.R., Mironov, V.F *Russ. J. Org. Chem*. **2015**, *51*, 9, 1343.] Doi 10.1134/S1070428015090225.
11. Mironov V.F., Khasiyatullina N.R., Krivolapov D.B. *Tetrahedron Lett*., **2015**, *56*, 51, 7132. Doi 10.1016/j.tetlet.2015.11.039.
12. Fong, T.P., Forde, C.E., Lough, A.J., Morris, P., Rigo, A.J., Rocchini, P.E. and Stephan, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* **1999**, 4475. Doi 10.1039/A906717E.

Convenient Synthetic Approach to the Polyfunctional Diphosphonium Salts on the 2-Methyl-1,4-naphtoquine Basis

N. R. Khasiyatullina* and V. F. Mironov

Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 420088, Russia, Respublika Tatarstan, Kazan, ul. akad. Arbuzova 8
**e-mail: nadya.ksu@mail.ru*

Received November 15, 2018
Revised November 15, 2018
Accepted November 18, 2018

A soft and effective method for the synthesis of new 1,4-dioxo- and 1,4-dihydroxynaphthyl-substituted diphosphonium salts based on 2-methyl-1,4-naphthoquinone, 1,4-bis(diphenylphosphonio)butane and 1,5-bis(di-phenylphosphonio) pentane trifluoroacetates was proposed. The structure of the obtained diphosphonium salts was established by NMR spectroscopy.

Keywords: tertiary phosphine, PH-phosphonium salt, diphosphonium salt, 2-methyl-1.4-naphthoquinone, trifluoroacetic acid