



Схема (а) включает в себя тримолекулярную реакцию парафинового расщепления, протекающую с переносом реакционного центра на γ -углеродный атом. Согласно же схеме (б) промежуточное соединение с пятивалентным атомом фосфора претерпевает шестичленный электронный перенос. Выбор между этими двумя схемами, требующий кинетического изучения, нами пока не сделан.

Третий путь образования изоамилена через предварительную изомеризацию соли и последующее парафиновое расщепление нами исключается, т. к. согласно литературным данным соль трифенилпропенилфосфония образует исключительно бензол [1].

Сходная с расщеплением соли I картина наблюдалась и при щелочном расщеплении хлористого трибутил(γ, γ -диметилаллил)фосфония (II). В качестве безфосфорных продуктов реакции получено 59,6% смеси триметилэтилена и изоамилена в соотношении $\sim 6,5 : 1$. Одновременно выделено 60% окиси трибутилфосфина.

Как и следовало ожидать, при переходе от солей с γ, γ -диметилаллильной группой к аналогично построенным солям с γ -метиалллильной группой со сравнительно обедненным электронами и стерически менее затрудненным γ -углеродным атомом выход алкена-2 резко падает, и одновременно повышается выход алкена-1. Так, при расщеплении солей III и IV получены бутен-2 и бутен-1 в соотношении $\sim 3,5 : 1$ и $3 : 1$ соответственно.

Экспериментальная часть

Синтез исходных соединений. Трифенилфосфин и трибутилфосфин получены по прописям [2] и [3] соответственно; четвертичные фосфониевые соли—взаимодействием третичных фосфинов с соответствующими аллилгалогенидами аналогично получению бромистого трибутилаллилфосфония [4].

Для I найдено %: P 8,48; Cl 9,68. $C_{23}H_{24}PCl$. Вычислено %: P 8,45; Cl 9,68. Т. пл. соли 219—220°. Для II найдено %: P 9,92; Cl 11,25. $C_{17}H_{36}PCl$. Вычислено %: P 10,11; Cl 11,55. Для III найдено %: P 8,43; Cl 10,07. $C_{22}H_{22}PCl$. Вычислено %: P 8,79; Cl 10,07. Для IV найдено %: P 10,31; Cl 11,80. $C_{16}H_{34}PCl$. Вычислено %: P 10,59; Cl 12,13.

Расщепление солей под действием 25%-ного раствора едкого кали. Расщепление хлористого трифенил(γ,γ -диметилаллил)фосфония. Смесь 16,5 г (0,045 моля) соли и 5,0 г (0,09 моля) едкого кали в 15 мл воды нагревалась в колбе с нисходящим холодильником, соединенным с приемником, охлаждаемым до -80° . Расщепление началось при температуре реакционной смеси 45° и продолжалось на кипящей водяной бане. В процессе расщепления к реакционной смеси несколько раз добавлялось небольшое количество воды, и от реакционной смеси отгонялась жидкость. По окончании расщепления верхний слой содержимого приемника был отделен, соединен с содержимым змеевикового приемника, высушен и перегнан. Перегонкой получено 2,0 г (64,5%) вещества с т. кип. $36-38^\circ/680$ мм, представляющего собой по данным газожидкостной хроматографии* смесь триметилэтилена и изоамилена в соотношении $\sim 9:1$.

Из остатка в реакционной колбе выделено 8,8 г (70%) окиси трифенилфосфина с т. пл. $153-154^\circ$, не дающей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Найдено %: P 11,00. $C_{18}H_{15}PO$. Вычислено %: P 11,15.

Расщепление хлористого трибутил(γ,γ -диметилаллил)фосфония. Расщепление проводилось аналогично предыдущему при температуре реакционной смеси $105-115^\circ$. Из 11,2 г (0,036 моля) соли и 4 г (0,072 моля) едкого кали в 12 мл воды получено 60,7% смеси триметилэтилена и изоамилена (соотношение $\sim 6,5:1$). Из фосфорных продуктов реакции выделено 5,2 г (59,6%) окиси трибутилфосфина с т. кип. $138-140^\circ/1,5$ мм. Найдено %: C 66,07; H 12,38. $C_{12}H_{27}PO$. Вычислено %: C 66,05; H 12,35.

Расщепление хлористого трифенил(γ -метилаллил)фосфония. Расщепление проводилось аналогично предыдущему с той лишь разницей, что приемник соединялся с газометром. Из 5,6 г (0,019 моля) соли и 2,1 г (0,038 моля) едкого кали в 6,3 мл воды получено 300 мл (60%) газа, представляющего собой по данным газожидкостной хроматографии* смесь бутена-2 и бутена-1 в соотношении 3:1. Из фосфорных продуктов реакции выделено 2,4 г (57,9%) окиси трифенилфосфина с т. пл. $153-154^\circ$.

Расщепление хлористого трибутил(γ -метилаллил)фосфония. (III). Расщепление проводилось аналогично предыдущему. Из 12,7 г (0,036 моля) соли и 4 г (0,072 моля) едкого кали в 12 мл воды получено 594 мл (63,5%) газа, представляющего собой по данным газожидкостной хроматографии смесь бутена-2 и бутена-1 в соотношении 3,5:1. Из фосфорных продуктов реакции выделено 5,1 г (65,2%) окиси трибутилфосфина с т. кип. $138-141^\circ/1,5$ мм.

* Хроматографическое разделение проводилось на колонке диаметром 4 мм, длиной 5 м, наполненной хезосорбом фракции 0,25—0,32 мм, пропитанной 10% 1,2,3-трис- β -цианэтоксипропаном. Температура колонки 25° , скорость газа-носителя—гелия 2 л/час.

Դ-Մեթիլալիլ ԿԱՄ Դ,Դ-ԳԻՄԵԹԻԼԱԼԻԼ ԽՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ԱՂԵՐՈՒՄ ՊԱՐԱՖԻՆԱՑԻՆ ՃԵՂՔՄԱՆ ԱՆՈՄԱԼ
ԸՆԹԱՆԱԼՈՒ ՄԱՍԻՆ

Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԻՄՈՆՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Գրականության տվյալների համաձայն տրիֆենիլպրոպենիլֆոսֆոնիումային աղի պարաֆինային ճեղքումն է բացառապես ֆենիլ խմբի հաշվին:

Ներկա աշխատանքում գտնված է, որ Դ,Դ-դիմեթիլ- և Դ-մեթիլալիլ խումբ պարունակող ֆոսֆոնիումային աղերը, պարաֆինային ճեղքման նորմալ ալկեն-2 արգասիքների հետ միաժամանակ առաջացնում են ալկեն-1 անոմալ արգասիքներ: Օնթադրվում է, որ անոմալ արգասիքների առաջացումը ընթանում է ռեակցիոն կենտրոնի տեղափոխմամբ:

ON THE ANOMALOUS PROCESS OF PARAFFIN CLEAVAGE
OF PHOSPHONIUM SALTS HAVING γ -METHYLALLYL AND
 γ,γ -DIMETHYLALLYL GROUP

M. Zh. HOVAKIMIAN, R. H. KHACHATRIAN, A. A. SIMONIAN and
M. H. INJIKIAN

It has been found, that the phosphonium salts having γ,γ -dimethylallyl and γ -methylallyl groups cleave not only to the normal product (alkene-2) but to alkene-1. It is supposed, that the reaction proceeds with a transfer of the reaction centre.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. J. Brophy, K. L. Freeman, M. J. Gallagher, J. Chem. Soc., 1968, 2761.
2. «Синтетические методы в области металлоорганических соединений», вып. 8, 1947, стр. 23.
3. Пат. США, кл. 260—605, N 3414625 [РЖХ, 1970, 5Н 142п].
4. P. T. Keough, M. Gralson, J. Org. Chem., 29(3), 631 (1964).