

УДК 661.185.233

О РАСЩЕПЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИИ,
СОДЕРЖАЩИХ АЛЛИЛЬНУЮ ГРУППУ

Р. А. ХАЧАТРЯН, А. А. СИМОНЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 4 I 1973

Получены экспериментальные данные в пользу того, что водно-щелочные расщепление трифенил- и метилдифенилфосфониевых солей с аллильной группой сопровождается прототропной изомеризацией. Установлено, что склонность аллильной группы фосфониевой соли к прототропной изомеризации в высшей степени зависит от строения остальных групп фосфониевого комплекса.

Библ. ссылок 3.

Ранее нами было показано, что трифенилфосфониевые соли, содержащие кротильную или γ,γ -диметилаллильную группу, расщепляются под действием водной щелочи с исключительным образованием окиси трифенилфосфина и смеси соответствующих изомерных алкенов [1].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучалось водно-щелочное расщепление бромистого трифенилаллилфосфония. На основании вышесказанного при расщеплении этой соли также следовало ожидать исключительного образования алкена, тем более, что анионная подвижность аллильной группы больше, чем у кротильной и γ,γ -диметилаллильной групп. Результаты оказались неожиданными. Расщепление названной соли привело к образованию 54% бензола и 13% пропилена.

Следует отметить, что Мейзенгеймером и др. [2] было исследовано расщепление гидроокиси дифенилметилаллилфосфония. Согласно утверждению авторов, при этом имело место образование исключительно окиси дифенилметилфосфина и пропилена.

Причины неожиданного поведения соли трифенилаллилфосфония и расхождения наших результатов с результатами, полученными Мейзенгеймером и др., по-видимому, следовало искать в том, что исходная четвертичная фосфониевая соль в применяемых нами более жестких условиях до расщепления подвергается прототропной изомеризации с промежуточным образованием соли с пропенильной группой, в которой непредельная группа, по сравнению с фенильной, имеет значительно меньшую анионную подвижность.

В пользу этого предположения говорят имеющиеся в литературе данные о том, что бромистый трифенилаллилфосфоний при нагревании в ди-

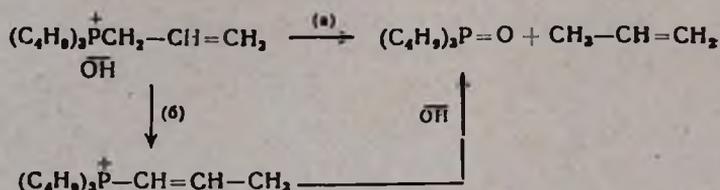
метилформамиде в течение 2 час. полностью изомеризуется в соль с пропильной группой [3].

Альтернативное объяснение заключалось в изменении одного из радикалов фосфониевого комплекса при переходе от соли трифенилаллилфосфония к соли, изучаемой вышеназванными авторами.

Для выяснения этого вопроса нами было проведено расщепление гидроокиси трифенилаллилфосфония и повторен опыт Мейзенгеймера по расщеплению гидроокиси дифенилметилаллилфосфония. В обоих случаях была получена смесь пропилен и бензола в примерно равном соотношении.

Полученные данные свидетельствуют, по-видимому, о том, что как водно-щелочное расщепление фосфониевых солей, так и расщепление оснований с аллильной группой сопровождается в значительной степени изомеризацией аллильной группы.

Как и следовало ожидать, расщепление гидроокиси трибутилаллилфосфония привело к исключительному образованию пропилен и окиси трибутилфосфина, могущих образоваться как из исходной четвертичной фосфониевой соли, так и из продукта ее прототропной изомеризации под действием щелочи.



Интересно отметить, что в условиях изомеризации бромистого трифенилаллилфосфония, т. е. при нагревании в диметилформамиде, бромистый трибутилаллилфосфоний остается без изменений. В ИК спектре сохраняются частоты, характерные для незамещенной винильной группы ($960, 1630 \text{ см}^{-1}$), и не появляются частоты, присущие двойной связи в α -положении к атому фосфора.

В аналогичных условиях хлористые соли дифенилбензилаллил- и дифенил- γ, γ -диметилаллилаллилфосфония подвергаются изомеризации намного медленнее соли трифенилаллилфосфония. Согласно данным ИК спектров, даже после 48 час. нагревания этих солей в диметилформамиде значительная часть их остается без изменений. В спектрах наряду с поглощением в области 1620 см^{-1} ($\text{>}\overset{+}{\text{P}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$) все еще наблюдается интенсивное поглощение в области незамещенной винильной группы ($960, 1636 \text{ см}^{-1}$).

Таким образом установлено, что склонность аллильной группы к прототропной изомеризации в значительной степени зависит от строения остальных групп фосфониевого комплекса.

Экспериментальная часть

Все четвертичные фосфониевые соли получены по прописи для бромистого трифенилаллилфосфония [3]. Чистота и индивидуальность продуктов доказана с помощью ГЖХ.

Водно-щелочное расщепление бромистого трифенилаллилфосфония. Смесь 24,9 г (0,065 моля) соли и 7,5 г (0,130 моля) едкого кали в 22,5 мл воды нагревалась в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, охлаждаемым ледяной водой и газометром. Расщепление проводилось в условиях перегонки бесфосфорных продуктов с водой при температуре реакционной смеси 105—110°. 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, высушен над сульфатом магния и перегнан. Получено 2,7 г (53,6%) бензола с т. кип. 76—78°/680 мм, n_D^{20} 1,5016 и 216 мл (12,8%) пропилена.

Расщепление гидроокиси трифенилаллилфосфония проводилось в условиях, описанных в [2]. К раствору 29,6 г (0,077 моля) соли, находящейся в колбе с нисходящим холодильником, присоединенным к газометру, добавлена суспензия окиси серебра, приготовленная из 19 г (0,112 моля) азотнокислого серебра. Реакционная смесь нагревалась при 100° до прекращения выделения газа и перегонки маслянистых капель. Верхний слой перегона был отделен, высушен и перегнан. Получено 2,3 г (38,3%) бензола с т. кип. 76°/680 мм. Чистота бензола установлена с помощью ГЖХ. За время расщепления в газометре собралось 415 мл (20,7% в пересчете на нормальные условия) пропилена.

Расщепление гидроокиси дифенилметилаллилфосфония. Аналогично из 6,1 г (0,019 моля) соли и 4,6 г (0,027 моля) азотнокислого серебра, получено 0,5 г (35%) бензола и 115 мл (23,2%) пропилена.

Расщепление гидроокиси трибутилаллилфосфония. Опыт проводился аналогично предыдущему с той лишь разницей, что расщепление происходило значительно труднее, и к концу температуру реакционной смеси пришлось довести до 200°. Взято 8,5 г (0,026 моля) соли и 6,4 г (0,038 моля) азотнокислого серебра. После окончания расщепления остаток в реакционной колбе был тщательно экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен и перегнан. Получено 2,9 г (52,5%) окиси трибутилфосфина с т. кип. 150—152°/2—3 мм. Найдено %: С 66,02; Н 12,01. $C_{12}H_{27}PO$. Вычислено %: С 66,10; Н 12,38.

За время расщепления в газометре собралось 300 мл (44,3% в пересчете на нормальные условия) пропилена.

Изомеризация хлористого дифенил- γ, γ -диметилаллилаллилфосфония. Раствор 1,8 г (0,005 моля) исходной соли в 4 мл диметилформамида нагревался при 100° в колбе с обратным холодильником в течение 48 час. После удаления растворителя остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Вес соли остался без изменения. До натривания най-

дено %: $\overline{C1}$ 10,72. $C_{20}H_{24}PCl$. Вычислено %: $\overline{C1}$ 10,74. ИК спектр: поглощение в областях 960, 1595, 1636 и 1660 cm^{-1} . После нагревания найдено %: $\overline{C1}$ 10,65. ИК спектр: поглощение в областях 960, 1600, 1620, 1636 и 1668 cm^{-1} .

Изомеризация бромистого дифенилаллилбензилфосфония. Опыт проводился аналогично предыдущему. Вес соли не изменился. До нагревания найдено %: Br 20,30. $C_{22}H_{22}PBr$. Вычислено %: Br 20,15. ИК спектр: поглощение в областях 960, 1600, 1620 и 1638 cm^{-1} . После нагревания найдено %: Br 19,98. ИК спектр: поглощение в областях 960, 1600, 1620 и 1638 cm^{-1} .

ԱՐԻԼ ԽՈՒՄՔ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻ ՔԱՆԻ ՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂՆՐԻ ՃԵՂՔՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

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

Նախկինում հեղինակները ցույց էին տվել, որ կրոտիլ կամ γ,γ -դիմեթիլալիլ խումբ պարունակող աղերը տրիֆենիլֆոսֆոնիումային աղերը հիմքի ջրային լուծույթի ազդամբ ճեղքվում են, առաջացնելով իզոմեր ալկենների խառնուրդ և տրիֆենիլֆոսֆինօքսիդ:

Ներկա աշխատանքում ստացված փորձնական տվյալները խոսում են հօգուտ այն բանի, որ ալիլ խումբ պարունակող տրիֆենիլ- և դիֆենիլմեթիլֆոսֆոնիումային աղի ջրահիմնային ճեղքմանն ուղեկցում է պրոտոտրոպ իզոմերացում:

Հաստատված է, որ ֆոսֆոնիումային աղի ալիլ խմբի պրոտոտրոպային իզոմերացման հակվածությունը կախված է ֆոսֆոնիումային կոմպլեքսի մյուս խմբերի կառուցվածքից:

ON THE CLEAVAGE OF SOME PHOSPHONIUM COMPOUNDS CONTAINING ON ALLYL GROUP

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

Experimental evidence has been obtained which indicates that alkaline cleavage of triphenyl- and methyldiphenyl-phosphonium salts with an allyl group is accompanied with a prototropic isomerization.

It has been established, that the ability of the allyl group of the phosphonium salt for prototropic isomerization is greatly dependent of the structure of other groups present in the molecule.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ж. Овакимян, Р. А. Хачатрян, А. А. Симонян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 1030 (1973).
2. J. Mellisenheimer, J. Casper, M. Hörting, W. Lauter, L. Lichtenstadt, W. Sonruel, Sieb. Ann., 449, 213 (1926).
3. J. J. Brophy, K. L. Freeman, M. J. Gallagher, J. Chem. Soc., 1968, 2761.