

РАСЩЕПЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ α,β - ИЛИ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ГРУППЫ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

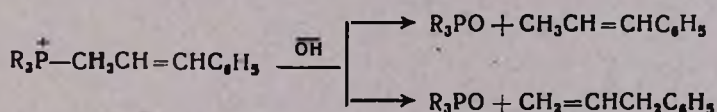
Поступило 19 X 1973

Трифенил- и трибутилфосфониевые соли с циннамильной группой при парафиновом расщеплении образуют наряду с пропенилбензолом аллилбензол. Найдена возможность образования двух типов продуктов парафинового расщепления из четвертичных фосфониевых солей с α,β -непредельной группой.

Библ. ссылок 4.

Ранее нами было найдено, что четвертичные фосфониевые соли, содержащие γ -метилаллильную или γ,γ -диметилаллильную группу, расщепляются водной щелочью с образованием алкенов-1 наряду с нормальными продуктами расщепления—алканами-2 [1].

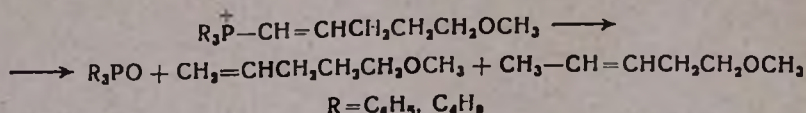
В продолжение этих исследований в настоящей работе изучалось водно-щелочное расщепление бромистых солей трифенил- и трибутилциннамилфосфония. В первом случае было получено 54,3% углеводородной смеси, состоящей, согласно данным ГЖХ, из 23% аллилбензола и 77% пропенилбензола, во втором случае выходы тех же продуктов составили 24,5 и 74,5%, соответственно, общий же выход углеводородной смеси—60,9%. Одновременно была выделена окись соответствующего третичного фосфина с выходами 78 и 83%.



Интересные данные были получены нами и при водно-щелочном расщеплении нескольких трифенил- и трибутилфосфониевых солей с α,β -непредельной группой. Оказалось, что 1-хлор-5-метоксипентен-2 при нагревании с трифенил- и трибутилфосфинами в сухом бензоле реагирует с образованием четвертичных фосфониевых солей, содержащих не β,γ -, а α,β -непредельную группу. В ИК спектре наблюдаются частоты, характерные для α,β -двойной связи (1620 см^{-1}), и полностью отсутствуют поглощения, присущие β,γ -непредельной группировке.

Расщепление указанных солей под действием водной щелочи, по аналогии с солями, содержащими β,γ -непредельную группу, привело к образованию двух изомерных бесфосфорных продуктов реакции с той

лишь разницей, что в этом случае преобладает изомер с незамещенной винильной группой.



Химизм образования двух изомерных бесфосфорных продуктов реакции из четвертичных фосфониевых солей с α,β -непредельной связью вряд ли можно представить себе иначе, чем через промежуточное образование β,γ -непредельных солей в результате прототропной изомеризации под действием водной щелочи.

α,β -Непредельная фосфониевая соль взамен β,γ -непредельной была получена нами и при взаимодействии с трибутилфосфином хлористого метилаллила в бензоле при нагревании. Взаимодействие же с трибутил- и трифенилфосфинами 1-хлор-3-метил-5-метоксипентена-2 привело к смеси α,β - и β,γ -непредельных фосфониевых солей, которую нам не удалось перевести в чистый α,β -изомер длительным кипячением в бензоле как в отсутствие, так и в присутствии третичного фосфина.

Экспериментальная часть

Нужные для синтеза четвертичных фосфониевых солей 1-хлор-5-метоксипентен-2 и 1-хлор-3-метил-5-метоксипентен-2 получены по прописям [2,3], соответственно. Бромистые соли трифенил- и трибутилциннамилфосфония получены по прописи [4].

Хлористый трифенил-5-метоксипентен-1-илфосфоний. Смесь 13,1 г (0,05 моля) трифенилфосфина и 6,7 г (0,05 моля) 1-хлор-5-метоксипентена-2 в 15 мл бензола кипятилась на водяной бане до прекращения выпадения осадка. Образовавшийся осадок был отфильтрован, тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 13,1 г (66,1 %) хлористого трифенил-5-метоксипентен-1-илфосфония. Найдено %: P 7,23; Cl 9,35. $C_{24}H_{26}POCl$. Вычислено %: P 7,56; Cl 8,95. Т. пл. соли 149—150° (из смеси бензол-спирт).

Хлористый трибутил-5-метоксипентен-1-илфосфоний. К 9,8 г (0,048 моля) трибутилфосфина в 20 мл эфира при непрерывном токе азота прикапывалось 6,4 г (0,048 моля) 1-хлор-5-метоксипентена-2. Смесь кипятилась на водяной бане до прекращения выпадения кристаллов. Образовавшийся осадок отфильтрован, тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 10,9 г (66,6 %) хлористого трибутил-5-метоксипентен-1-илфосфония.

Найдено %: Cl 11,24. $C_{18}H_{33}POCl$. Вычислено %: Cl 10,55. ИК спектр: ν_{C-H} 1635 cm^{-1} .

Последующие опыты по получению солей проводились аналогично.

Хлористый трибутил-2-метилпропен-1-илфосфоний. Из 0,8 г (0,004 моля) трибутилфосфина в 5 мл сухого бензола и 0,37 г (0,004 моля) 1-хлор-2-метилпропена-2 получено 0,82 г (70 %) хлористого трибутил-2-

метилпропен-1-илфосфония. Найдено %: P 11,05; Cl 12,98. $C_{16}H_{33}POCl$. Вычислено %: P 10,63; Cl 12,17. ИК спектр: ν_{C-C} 1620 cm^{-1} .

Взаимодействие трифенилфосфина с 1-хлор-3-метил-5-метоксипентеном-2. Из 13,1 г (0,05 моля) трифенилфосфина и 7,4 г (0,05 моля) 1-хлор-3-метил-5-метоксипентена-2 в 15 мл бензола получено 12,2 г (58%) кристаллического вещества, представляющего собой смесь хлористых солей трифенил-3-метил-5-метоксипентен-1-ил- и трифенил-3-метил-5-метоксипентен-2-илфосфония. Найдено %: P 7,08, Cl 8,23. $C_{25}H_{28}POCl$. Вычислено %: P 7,55, Cl 8,64. ИК спектр: ν_{C-C} 1596, 1630, 1674 cm^{-1} .

Взаимодействие трибутилфосфина с 1-хлор-3-метил-5-метоксипентеном-2. Из 4,6 г (0,023 моля) трибутилфосфина и 3,5 г (0,023 моля) 1-хлор-3-метил-5-метоксипентена-2 получено 36, г (73,9%) кристаллического вещества, представляющего собой смесь хлористых солей трибутил-3-метил-5-метоксипентен-1-ил- и трибутил-3-метил-5-метоксипентен-2-илфосфония. Найдено %: P 8,04, Cl 9,35. $C_{19}H_{40}POCl$. Вычислено %: P 8,84, Cl 10,13. ИК спектр: ν_{C-C} 1635, 1660 cm^{-1} .

Водно-щелочное расщепление бромистого трифенилциннамилфосфония. Смесь 17,9 г (0,039 моля) соли и 4,4 г (0,078 моля) едкого кали в 13,1 мл воды нагревалась с обратным холодильником при 105° 3—4 часа. По окончании расщепления реакционная смесь тщательно экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт сушился и перегонялся. Получено 2,5 г (54,3%) вещества с т. кип. 62—65°/15 мм, представляющего собой, по данным ГЖХ, смесь 23% аллилбензола и 77% пропенилбензола. Выделено 8,6 г (78,4%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 153—154°, не дававшей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление в остальных опытах проводилось аналогично.

Водно-щелочное расщепление бромистого трибутилциннамилфосфония. Из 14,0 г (0,035 моля) соли и 3,9 г (0,070 моля) едкого кали в 11,7 мл воды получено 2,5 г (60,9%) вещества с т. кип. 160—170°/680 мм, представляющего собой, по данным ГЖХ, смесь 15,5% аллилбензола и 83,5% пропенилбензола. Выделено 6,3 г (82,9%) окиси трибутилфосфина с т. кип. 140—142°/1 мм.

Водно-щелочное расщепление хлористого трифенил-5-метоксипентен-1-илфосфония. Из 10,1 г (0,025 моля) соли и 2,8 г (0,05 моля) едкого кали в 8,4 мл воды получено 2 г вещества, представляющего собой, по данным ГЖХ, смесь 7,4% бензола, 75,6% 5-метоксипентена-1 и 17% 5-метоксипентена-2. Выделено 5,8 г (84,0%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 151—152°.

Водно-щелочное расщепление хлористого трибутил-5-метоксипентен-1-илфосфония. Из 10,3 г (0,03 моля) соли и 3,3 г (0,06 моля) едкого кали в 10 мл воды получено 0,4 г (40%) вещества, представляющего собой, по данным ГЖХ, смесь 93,5% 5-метоксипентена-1 и 6,5% 5-метоксипентена-2. Одновременно из фосфорных продуктов реакции выделено 3,7 г (56,5%) окиси трибутилфосфина с т. кип. 148—150°/3 мм.

α, β - ԿԱՄ β, γ -ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԽՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻ ՇԱՐՔ
ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

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

Ցույց է տրված, որ ցինամիլ խումբ պարունակող տրիֆենիլ- և տրի-
բուտիլֆոսֆոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքումից պրոպենիլբենզոլի
հետ մեկտեղ առաջանում է նաև ալիլբենզոլ:

Հաստատված է 5-մեթօքսիպենտեն-1-իլ խումբ պարունակող չորրորդա-
յին ֆոսֆոնիումային աղերի պարաֆինային ճեղքումից 2 տիպի պրոդուկտ-
ների առաջացման հնարավորությունը:

THE CLEAVAGE OF SOME QUATERNARY PHOSPHONIUM COMPOUNDS, HAVING α, β - OR β, γ -UNSATURATED GROUPS

M. J. HOVAKIMIAN, R. H. KHACHATRIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that paraffinic cleavage of triphenyl- and tribu-
tylphosphonium salts with a cinnamyl group produces allylbenzene to-
gether with propenylbenzene. Quaternary phosphonium salts with a
5-methoxypenten-1-yl group also produce same type of products as a
result of two types of paraffinic cleavage.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ք. Ա. Խաչատրյան, Ա. Ա. Սիմոնյան, Մ. Ջ. Օვაքիմյան, Մ. Գ. Ինձիկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 27, 65 (1974).
2. Ա. Ն. Բուդովիկ, Բ. Ա. Արբուզով, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1946, 427.
3. Ա. Ն. Բուդովիկ, Ն. Ալտուկինա, *ЖОХ*, 26, 1635 (1956).
4. Richard N., McDonald, Tod W. Cambell, *J. Org. Chem.*, 24, 1969—72 (1959).