

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ С  
 НЕКОТОРЫМИ  $\beta, \gamma$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ  
 ГАЛОГЕНИДАМИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 XII 1973

Взаимодействием с трибутилфосфином 1,3-дихлорбутена-2, бромистых пропаргила и бутин-2-ила получены четвертичные фосфониевые соли с 3-хлорбутен-2-ильной, пропин-1-ильной и 1,2-бутадиенильной группами. Показано, что трибутилфосфин с 1,3-дихлорбутеном-2 дает смесь соединений с 3-хлорбутен-2-ильной и 3-хлорбутен-1-ильной группами. Соль трифенил-3-хлорбутен-2-илфосфония подвергнута водно-щелочному расщеплению, приводящему, в основном, к 2-хлорбутену-2.

Библ. ссылка 3.

Ранее нами было найдено, что 1-хлор-5-метоксипентен-2 образует с трибутил- и трифенилфосфинами не ожидаемые  $\beta, \gamma$ -непределельные фосфониевые соли, а их  $\alpha, \beta$ -изомеры. В случае же 1-хлор-3-метил-5-метоксипентена-2 получается смесь солей [1].

В продолжение этих исследований в настоящей работе показано, что взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 с трифенилфосфином приводит к образованию соли трифенил-3-хлорбутен-2-илфосфония, в случае же трибутилфосфина получается смесь соединений с  $\alpha, \beta$ - и  $\beta, \gamma$ -непределельными группами. В первом случае в спектре обнаружены частоты, присущие дизамещенной двойной связи ( $1655 \text{ см}^{-1}$ ), во втором—характерные как для дизамещенной двойной связи ( $1659 \text{ см}^{-1}$ ), так и для  $\alpha, \beta$ -непределельной группировки в четвертичных фосфониевых солях ( $1625 \text{ см}^{-1}$ ).

В [2] описано получение хлористой соли трипропил-3-хлорбутен-2-илфосфония нагреванием компонентов в этиловом спирте при соотношении фосфин : 1,3-дихлорбутен-2=2:1. Однако в работе отсутствуют данные ИК спектра.

Как показали наши опыты, согласно ИК спектрам, в описанных в литературе условиях из трибутилфосфина получается смесь соединений с  $\alpha, \beta$ - и  $\beta, \gamma$ -непределельными связями. Попытка превращения полученной смеси в чистое  $\alpha, \beta$ -непределельное соединение кипячением в диметилформамиде и ацетонитриле в присутствии и в отсутствие трибутилфосфина не увенчалась успехом.

Соль трифенил-3-хлорбутен-2-илфосфония была подвергнута расщеплению под действием 25% раствора едкого кали. При этом в качестве бесфосфорных продуктов реакции были выделены 2-хлорбутен-2



3. *Попытка изомеризации полученной в оп. 2 смеси в чистую соль трибутил-3-хлорбутен-1-илфосфония.* а) В отсутствие трибутилфосфина. Смесь 3,3 г (0,01 моля) хлористых солей трибутил-3-хлорбутен-2-ил- и трибутил-3-хлорбутен-1-илфосфония, растворенная в минимальном количестве диметилформамида, при непрерывном токе азота нагревалась с обратным холодильником при 100° 8 час. Диметилформамид был удален, осадок промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Вес соли не изменился. ИК спектр: 1659, 1625  $\text{см}^{-1}$ .

б) В присутствии трибутилфосфина. Смесь 3,3 г (0,01 моля) хлористых солей трибутил-3-хлорбутен-2-ил- и трибутил-3-хлорбутен-1-илфосфония, растворенная в минимальном количестве ацетонитрила, при непрерывном токе азота нагревалась с обратным холодильником 8 час. с 2 г (0,01 моля) трибутилфосфина. Ацетонитрил был удален, осадок промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Вес соли не изменился. ИК спектр: 1659, 1625  $\text{см}^{-1}$ .

4. *Расщепление хлористого трифенил-3-хлорбутен-2-илфосфония.* Смесь 20,8 г (0,053 моля) соли и 8,9 г (0,159 моля) едкого кали в 26,7 мл воды нагревалась в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, охлажденным 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 отгонялась жидкость. По окончании расщепления верхний слой содержимого приемника был отделен, высушен над сульфатом магния и перегнан. Получено 3 г (62,5%) 2-хлорбутена-2 с т. кип. 61—63°/680 мм и  $n_D^{20}$  1,4200. По данным ГЖХ, в веществе присутствуют следы хлоропрена. Из фосфорных продуктов реакции выделено 12,0 г (81,1%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 153°.

5. *Расщепление смеси хлористых солей трибутил-3-хлорбутен-2-ил- и -3-хлорбутен-1-илфосфония.* Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 13,1 г (0,04 моля) смеси и 0,08 моля 25% водного раствора едкого кали получено 6,8 г (77%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 175°/180 мм [3].

6. *Получение бромистого трифенилпропин-1-илфосфония.* а) *Взаимодействие трифенилфосфина с 1-бромпропином-2.* Опыт проводился аналогично 2. Из 5,3 г (0,02 моля) трифенилфосфина и 2,4 г (0,02 моля) 1-бромпропина-2 получено 6,2 г (80%) кристаллического вещества, представляющего собой смесь бромистых солей трифенилпропин-1-ил- и трифенилпропадиен-1,2-илфосфония. Найдено %: P 7,85; Br 20,42.  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{PBr}$ . Вычислено %: P 8,16; Br 20,99. ИК спектр: 1970, 2220  $\text{см}^{-1}$ .

б) *Изомеризация смеси, полученной в а).* Смесь 3,8 г (0,013 моля) бромистых солей трифенилпропин-1-ил- и трифенилпропадиен-1,2-илфосфония, растворенная в минимальном количестве этилацетата, при непрерывном токе азота нагревалась с обратным холодильником 8 час. Этилацетат был удален, осадок тщательно промыт сухим эфиром и вы-

сушен в вакууме. Вес соли не изменился. Найдено %: P 7,73; Br 20,53. Вычислено %: P 8,16; Br 20,98. ИК спектр: 2220  $\text{см}^{-1}$ .

7. *Получение бромистого трибутилпропин-1-илфосфония.* а) *Взаимодействие трибутилфосфина с 1-бромпропином-2.* Опыт проводился аналогично 2. Из 8,7 г (0,042 моля) трибутилфосфина и 5 г (0,042 моля) 1-бромпропина-2 получено 13 г (95%) аморфного (вязкого) вещества, представляющего собой смесь бромистых солей трибутилпропин-1-ил- и трибутил-1,2-пропадиенилфосфония. Найдено %: C 55,82; H 9,00.  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{PBr}$ . Вычислено %: C 56,07; H 9,34. ИК спектр: 1970, 2220  $\text{см}^{-1}$ .

б) *Изомеризация смеси, полученной в а).* Опыт проводился аналогично 6б. Взято 3,2 г (0,01 моля) смеси бромистых солей трибутилпропин-1-ил- и трибутил-1,2-пропадиенилфосфония. Вес соли не изменился. Найдено %: C 55,93; H 9,20. ИК спектр: 2220  $\text{см}^{-1}$ .

8. *Получение бромистого трибутил-1,2-бутадиенилфосфония.* а) *Взаимодействие трибутилфосфина с 1-бромбутином-2.* Опыт проводился аналогично 2. Из 4 г (0,02 моля) трибутилфосфина и 2,7 г 1-бромбутина-2 получено 5 г (74,6%) вязкого вещества, представляющего собой смесь бромистых трибутилбутин-2-ил- и трибутил-1,2-бутадиенилфосфония. Найдено %: P 9,18; Br 24,18.  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{PBr}$ . Вычислено %: P 9,53; Br 24,61. ИК спектр: 1965, 2250  $\text{см}^{-1}$ .

б) *Изомеризация смеси, полученной в а).* Опыт проводился аналогично 6 б). Взято 3,4 г (0,01 моля) смеси бромистых солей трибутилбутин-2-ил- и трибутил-1,2-бутадиенилфосфония. Вес соли не изменился. Найдено %: P 9,14; Br 24,08. ИК спектр: 1965  $\text{см}^{-1}$ .

**ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՖՈՍՖԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՄԻ ՇԱՐՔ Բ,Գ-ՉԷԱԳԵՑԱՄ ԽՈՒՄՔ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԱՍՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ԳՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ**

Թ. Հ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԽՈՐԿՈՄՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

*1,3-Դիբրոբրուտեն-2-ի, 1-բրոմպրոպին-2-ի, 1-բրոմբրուտեն-2-ի և տրիբրուտիլֆոսֆինի փոխազդեցութունից ստացվել են 3-բրոբրուտեն-2-իլ, պրոպին-1-իլ և 1,2-բրուտադինիլ խմբեր պարունակող շորբորդային ֆոսֆոնիումային աղեր:*

*Ցույց է տրված, որ տրիբրուտիլֆոսֆինի և 1,3-դիբրոբրուտեն-2-ի փոխազդեցութունից առաջանում են 3-բրոբրուտեն-2-իլ և 3-բրոբրուտեն-1-իլ խմբեր պարունակող աղերի խառնուրդ: Տրիֆենիլ-3-բրոբրուտեն-2-իլ ֆոսֆոնիումային աղը ենթարկվել է ջրահիմնային ճեղքման, որը հիմնականում բերել է 2-բրոբրուտեն-2-ի առաջացման:*

ON THE INTERACTION OF TERTIARY PHOSPHINE WITH  
 $\beta,\gamma$ -UNSATURATED HALOGENIDESR. H. KHACHATRIAN, A. M. TORGOMIAN, M. Sh. HOVAKIMIAN  
and M. H. INJIKIAN

The reaction of tributylphosphine with 1,3-dichlorbutene-2,1-brompropine-2 and 1-brombutine-2 leads to quaternary phosphonium compounds with 3-chlorbutene-2-yl, propine-1-yl and 1,2-butadienyl groups.

It has been found, that tributylphosphine with 1,3-dichlorbutene-2 produces a mixture of compounds with 3-chlorbutene-2-yl and 3-chlorbutene-1-yl groups.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ж. Овакимян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян *Арм. хим. ж.*, 27 (1970).
2. P. E. Horn, E. Rothstein, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1036.  
. G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5508 (1950).