

УДК 541.124+661.185.233+547.313.2

О ЩЕЛОЧНОМ РАСЩЕПЛЕНИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ
С α -АЛКОКСИ- β -БРОМЭТИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 III 1974

Установлено, что водно-щелочное расщепление бромистого трифенил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфония приводит к смеси бензола и бутилвинилового эфира. В случае же α -этоксильного аналога образуется только бензол.

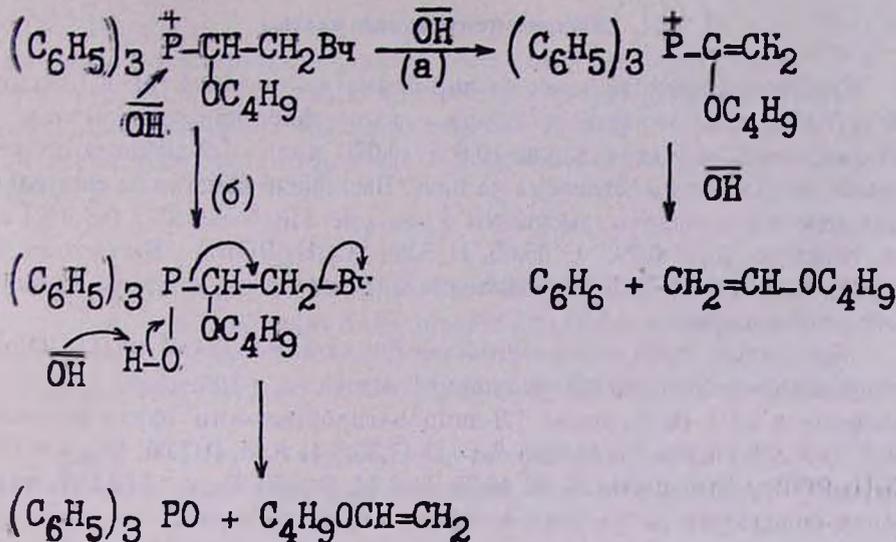
Библ. ссылок 1.

В одном из предыдущих исследований нами было установлено, что щелочное расщепление бромистого трифенил- α -бромэтилфосфония приводит к образованию, наряду с другими продуктами, этилена, получающегося по синхронному механизму в результате атаки гидроксильного иона по атому фосфора [1].

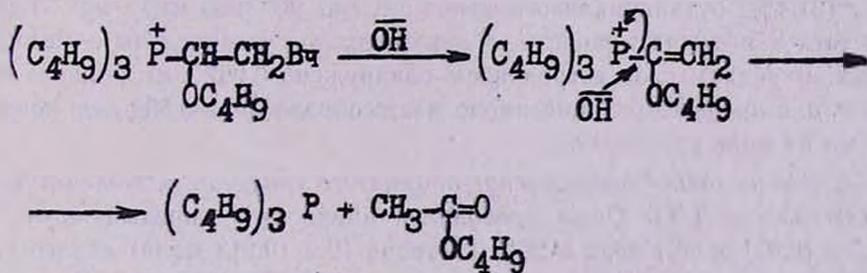
В продолжение этого в настоящей работе изучалось щелочное расщепление четвертичных фосфониевых солей, содержащих α -алкокси- β -бромэтильную группу, а именно: бромистых трифенил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфония (I), трифенил- α -этоксид- β -бромэтилфосфония (II) и трибутил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфония (III).

Взаимодействие всех изученных солей с водной щелочью происходит с саморазогреванием. Из соли I в качестве бесфосфорных продуктов реакции были получены бензол и бутилвиниловый эфир с выходами 47,6 и 21,4%, соответственно. Чистота и индивидуальность обоих продуктов установлены с помощью ГЖХ. В водном слое титрованием обнаружено образование 0,558 г-ат ионного галоида в расчете на 1 моль взятой соли.

Бензол образуется, по-видимому, по обычной схеме парафинового расщепления. Для образования же винилового эфира по аналогии с солью трифенил- β -бромэтилфосфония [1] теоретически возможны две схемы протекания реакции



При водно-щелочном расщеплении соли II с α -этоксильной группой, в отличие от соли I, был выделен лишь один бесфосфорный продукт реакции—бензол, с выходом 57,7%. Расщепление же соли III привело к образованию смеси бесфосфорных продуктов реакции, в которой с помощью ГЖХ удалось установить наличие бутилацетата. Бутилвиниловый эфир не был обнаружен. Из фосфорных продуктов было выделено 22% трибутилфосфина и 57% трибутилфосфиноксида, в водном же слое титрованием обнаружено 1,3 *g*-ат ионного брома в расчете на моль взятой соли. Образование трибутилфосфина и бутилацетата представляется нам протекающим через реакцию нуклеофильного замещения у винильной группы фосфониевого комплекса.



Данные по титрованию ионного галоида свидетельствуют о том, что лишь 30% исходной соли подверглось дегидробромированию. Из этих данных и количества фосфорных продуктов расщепления следовало ожидать образования по крайней мере 50% бромсодержащих бесфосфорных продуктов. Однако эти продукты нам пока не удалось выделить. Исследования продолжаются.

Экспериментальная часть

Бромистый трифенил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфоний (I). К раствору 20 г (0,076 моля) трифенилфосфина в сухом эфире при непрерывном токе азота медленно прикапано 19,8 г (0,076 моля) 1,2-дибромэтилбутилового эфира. Смесь оставлена на ночь. Выпавшие кристаллы тщательно промыты сухим эфиром, высушены в вакууме. Получено 35 г (87,9%) соли. Найдено %: P 6,39, C 55,65, H 5,20. $C_{24}H_{27}POBr_2$. Вычислено %: P 5,95, C 55,17, H 5,17. Т. плавления определить не удалось из-за ее гигроскопичности.

Бромистый трибутил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфоний (III). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 10,1 г (0,05 моля) трибутилфосфина и 13 г (0,05 моля) 1,2-дибромэтилбутилового эфира получено 21,7 г (93,9%) соли. Найдено %: C 47,35, H 8,25, P 7,06, Br_{общ.} 33,90. $C_{18}H_{39}POBr_2$. Вычислено %: C 46,75, H 8,44, P 6,70, Br_{общ.} 34,62. Т. плавления определить не удалось из-за ее гигроскопичности.

Бромистый трифенил- α -этоксид- β -бромэтилфосфоний (II). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 26,0 г (0,1 моля) трифенилфосфина и 23,2 г (0,1 моля) 1,2-дибромэтилэтилового эфира получено 41,8 г (84,6%) соли. Найдено %: P 5,50, C 53,91, H 5,07. $C_{22}H_{23}POBr_2$. Вычислено %: P 6,27, C 53,44, H 4,65. Т. плавления определить не удалось из-за ее гигроскопичности.

Водно-щелочное расщепление бромистого трифенил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфония (I). К 22,4 г (0,043) соли при встряхивании прикапан 25% водный раствор 7 г (0,126 моля) едкого кали. Реакция протекала с саморазогреванием, температура реакционной смеси поднялась до 65° и держалась примерно полчаса. После того как температура реакционной смеси спустилась до комнатной, верхний слой был отделен и высушен. Получено 1,6 г (47,6%) бензола с т. кип. 78° (680 мм), n_D^{20} 1,5030 и 0,9 г (21,4%) бутилвинилового эфира с т. кип. 90° (680 мм), n_D^{20} 1,4029. Чистота и индивидуальность обоих продуктов установлены с помощью ГЖХ. В водном слое титрованием обнаружено 0,067 г-ат ионного брома, т. е. в процессе реакции имело место образование 0,558 г-ат ионного брома на моль взятой соли.

Водно-щелочное расщепление бромистого трифенил- α -этоксид- β -бромэтилфосфония (II). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 35,4 г (0,071 моля) соли и 25% раствора 12 г (0,213 моля) едкого кали получено 3,2 г (57,7%) бензола с т. кип. 76—77° (680 мм). Чистота и индивидуальность бензола установлены с помощью ГЖХ. В водном слое титрованием обнаружено 0,136248 г-ат ионного брома, т. е. в процессе реакции имело место образование 0,919 г-ат ионного галонда в расчете на моль взятой соли.

Водно-щелочное расщепление бромистого трибутил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфония (III). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 18,6 г (0,04 моля) соли и 25% раствора 5,7 г (0,12 моля) едкого кали получено 1,8 г (22,2%) трибутилфосфина с т. кип. 105—110° (10 мм) и

5 г (57,3%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 150—152° (2 мл). Получен 1 г смеси бесфосфорных продуктов, состоящей, согласно данных ГЖХ, из пяти соединений и содержащий в себе бутилацетат. В водном слое титрованием обнаружено 0,052 *e-at* ионного брома, т. е. в процессе реакции имело место образование 0,3 *g-at* ионного брома в расчете на моль взятой соли.

**α-ԱԼԿՕՔՍԻ-β-ԲՐՈՄԷԹԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ
ՆՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՃԵՂՔՄԱՆ ՄԱՍԻՆ**

Ռ. Ն. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԽՈՐԳՈՄՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ α-բութօքսի-β-բրոմէթիլֆոսֆոնիումային աղի ջրահիմնային ճեղքման արդյունքում ստացվում են բուտիլվինիլէթերի և բենզոլի իսանուրդ: α-Ալկօքսի անալոգի դեպքում առաջանում է միայն բենզոլ:

**CLEAVAGE OF QUATERNARY PHOSPHONIUM COMPOUNDS
POSSESSING α-ALCOXY-β-BROMETHYL GROUPS IN
BASIC SOLUTIONS**

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

It has been shown that in aqueous basic solutions triphenyl- α -butoxy- β -bromethylphosphonium bromide cleave to form a mixture of benzene and butylvinilic ether, while the α -ethoxy compound produces only benzene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ж. Овакимян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 1051 (1973).