

УДК 546.18+547.315.1.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ НУКЛЕОФИЛОВ К ЧЕТВЕРТИЧНОЙ
 ФОСФОНИЕВОЙ СОЛИ С α -АЛЛЕНОВОЙ ГРУППИРОВКОЙ

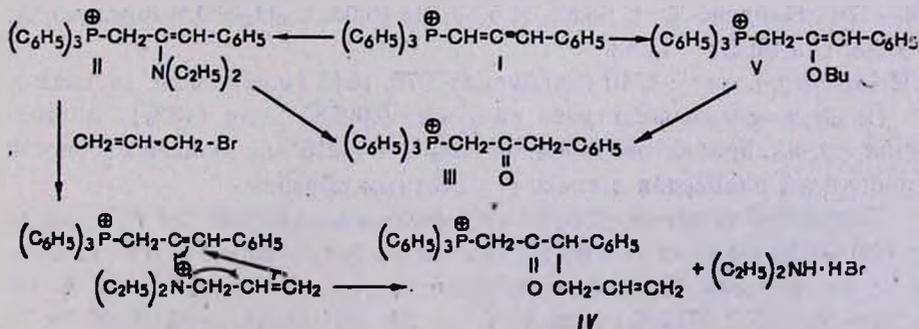
Ж. А. АКЛЯН, Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН
 Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 IV 1976

Было показано, что бромистые пропаргил и бутин-2-ил при взаимодействии с третичными фосфинами образуют смеси четвертичных фосфониевых солей с α -алленовой и ацетиленовой группировками, которые при нагревании в этилацетате переходят в чистую соль в первом случае с α -ацетиленовой, а во втором — с α -алленовой группировками [1].

В продолжение этих исследований в настоящей работе установлено, что реакция трифенилфосфина с 1-бром-3-фенилпропином-2 в сухом бензоле приводит к чистой соли трифенил(3-фенил-1,2-пропадиенил)фосфония (I). В ИК спектре имеется поглощение, присущее алленовой группировке (1940 см^{-1}), и отсутствуют частоты, характерные для тройной связи.

Известно, что четвертичные фосфониевые соли с α -винильной группой легко вступают в реакции нуклеофильного присоединения [2]. Мы не нашли в литературе данных о взаимодействии с нуклеофилами солей фосфония с α -алленовой системой овязей. Нами изучены реакции диэтиламина и бутилового спирта с алленовой солью I. Показано, что в обоих случаях имеет место образование продуктов присоединения (II и V). Наличие в ИК спектрах полос поглощения при $1650\text{—}1665 \text{ см}^{-1}$ и отсутствие полос, присущих α,β -двойной связи четвертичной фосфониевой соли ($1620\text{—}1635 \text{ см}^{-1}$), свидетельствует о реакции по α,β -непредельной связи. Строение полученных солей установлено кислотным гидролизом в один и тот же кетон III, а строение II также перегруппировкой его бромаллилата в ацетонитриле с миграцией аллильной группы от N к C.



Экспериментальная часть

Бромистый трифенил(3-фенил-1,2-пропадиенил)фосфоний (I). К раствору 26,2 г (0,1 моля) трифенилфосфина в минимальном количестве сухого бензола в течение 15 мин. прикапано 19,5 г (0,1 моля) 1-бром-3-фенилпропина-2. Реакция происходит со слабым саморазогреванием. Смесь оставлена на ночь. Декантированием растворителя, последовательным промыванием остатка сухим бензолом и эфиром и высушиванием в вакууме получено 38,8 г (84,9%) соли. Т. пл. 169—170°. Найдено %: С 71,12; Н 5,07; Br⁻ 17,40. C₂₇H₂₃Br⁺. Вычислено %: С 70,90; Н 4,81; Br⁻ 17,50.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1940 (аллен), 1590 (бенз. кольцо).

Бромистый трифенил(3-фенил-2-диэтиламинопропен-2-ил)фосфоний (II). К суспензии 7,6 г (0,016 моля) соли I в 20 мл диметилформамида прибавлено тройное мольное количество диэтиламина. Сразу началась реакция с саморазогреванием, приведшая к растворению реакционной смеси. Для завершения реакции раствор нагревался на кипящей водяной бане 6 час. Диметилформамид был удален в вакууме, остаток последовательно промыт сухим бензолом и эфиром и высушен в вакууме. Получено 6,5 г (76,2%) соли II. Т. пл. 188—190°. Найдено %: С 70,15; Н 6,26; N 2,71. C₃₁H₃₃Br N P. Вычислено %: С 70,19; Н 6,22; N 2,62.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1665 (замещ. дв. связь), 1590 (бенз. кольцо).

Бромистый трифенил(3-фенилпропанон-2-ил)фосфоний (III). 1 г (0,00188 моля) соли II в течение дня кипятился в избытке бромистоводородной кислоты. Декантированием жидкости, промыванием остатка горячей водой и высушиванием, нагреванием с бензолом в вакууме в условиях отгонки получено 0,67 г (74,9%), соли III, т. пл. 210—214°. Найдено %: С 68,50; Н 4,74; P 6,16. C₂₇H₂₄BrOP. Вычислено %: С 68,21; Н 4,05; P 6,52.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1715 (карбонил), 1590 (бенз. кольцо).

Бромистый трифенил(3-аллил-3-фенилпропанон-2-ил)фосфоний (IV). Раствор 6,5 г (0,0122 моля) соли II и тройного мольного количества бромистого аллила в 15 мл сухого ацетонитрила кипятился в течение дня. На следующий день растворитель был удален в вакууме, остаток гидролизован водой при нагревании. Фильтрованием и нагреванием осадка с бензолом в условиях отгонки получено 4,5 г (69,8%) соли IV с т. пл. 171—176°. Найдено %: С 68,82; Н 5,83; Br 16,03. C₃₀H₂₈PO. Вычислено %: С 69,90; Н 5,43; Br⁻ 15,53.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1710 (карбонил), 970, 1645 (монозамещ. дв. связи).

Подщелочением фильтрата выделено 0,00585 моля (48%) диэтиламина с т. пл. бромистоводородной соли 213—215°, не давшей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Бромистый трифенил(2-бутоксн-3-фенилаллил)фосфоний (V). Смесь 6 г (0,0131 моля) соли II и 55 мл (0,7 моля) бутилового спирта кипятилась в течение дня. Удалением спирта в вакууме и высушиванием остатка получено 5,7 г (81,5%) соли V. Т. пл. 78—79°. Найдено %: С 70,70; Н

6,00; P 4,67; Br⁻ 15,59. C₃₁H₃₂BrOP. Вычислено %: C 70,06; H 6,02; P 5,84; Br⁻ 15,56.

ИК спектр ν , см⁻¹: 1650 (замещ. дв. связь), 1110 (эфирн. гр.), 1580 (бенз. кольцо).

Гидролизом 5,7 г (0,0131 моля) соли V бромистоводородной кислотой аналогично гидролизу II получено 4,5 г (64,1%) соли VI с т. пл. 210—214°, не дававшей депрессии температуры плавления в смеси с бромистым трифенил(3-фенилпропанон-2-ил)фосфонием (III), полученным из соли II.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Хачатрян, А. М. Торголян, М. Ж. Овакисян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 27, 682 (1974).
2. Patricia Taggey Keough, Grauzon, J. Org. Chem., 29, 631 (1964).