

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ С ГАЛОИДНЫМИ 2-МЕТИЛБУТИНАМИ-3

М. Ж. ОВАКИМЯН, Р. К. ЛУЛУКЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 XII 1976

Показано, что трифенил- и трибутилфосфины с 2-хлор- и 2-бром-2-метилбутинами-3 образуют смеси фосфониевых солей с алленовой, сопряженной диеновой и ацетиленовой группами, причем в трифенилфосфониевых солях тройная связь в ацетиленовом изомере находится в α -положении, а в трибутилфосфониевых солях—в β -положении. Установлено, что при нагревании хлористые соли трибутил- и трифенил-3,3-диметилаллилфосфония, а также хлористый трибутил-1,1-диметилпропин-2-илфосфоний полностью изомеризуются в соли с 3-метилбутадиен-1,3-ильной группой. В случае бромистых солей аллилфосфония наблюдается более медленная изомеризация. Обсуждается химизм изомеризации.

Показано также, что трибутилфосфия взаимодействует с 1-бром-3-метилбутадиеном-1,2 с образованием чистой соли с 3-метилбутадиен-1,3-ильной группой.

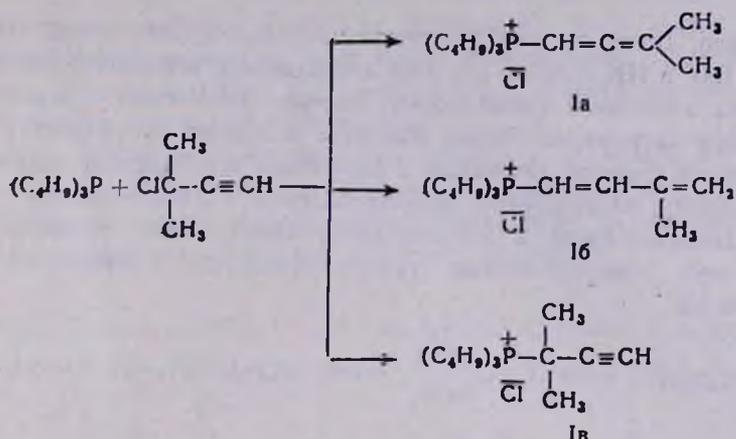
Библ. ссылок 4.

В предыдущих сообщениях было установлено, что взаимодействие бромистых пропаргила, бутин-2-ила [1] и 3-фенилпропин-2-ила [2] с третичными фосфинами сопровождается прототропной изомеризацией.

Интересно было выяснить, какое влияние на ход реакции окажет разветвление у α -углеродного атома пропаргильного галогенида.

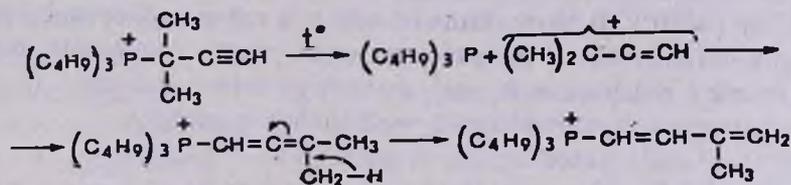
С этой целью в настоящей работе исследовано поведение 2-хлор- и 2-бром-2-метилбутинов-3 по отношению к трибутил- и трифенилфосфинам.

Взаимодействие эквимольных количеств трибутилфосфина и 2-хлор-2-метилбутина-3 уже при комнатной температуре привело к образованию смеси солей с алленовой, сопряженной диеновой и концевой ацетиленовой группами. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения при 1610, 1625, 1970 и 2110 см^{-1} .

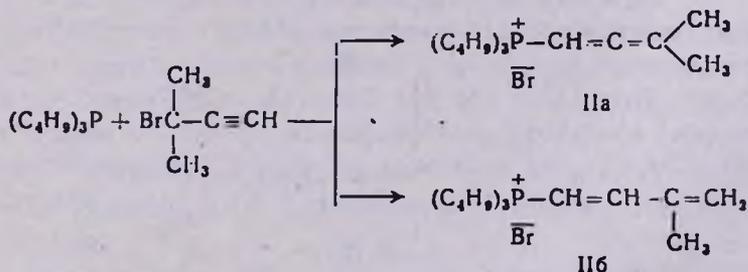


При нагревании этой смеси при 100° в течение 13 час. была получена чистая соль с сопряженной диеновой группой (16).

Образование соли с сопряженной диеновой группой из соли с ацетиленовой группой вряд ли можно представить себе иначе, чем через промежуточное образование соли с α -алленовой группой в результате расщепления по карбокатионному механизму с последующей изомеризацией.



С 2-бром-2-метилбутином-3 трибутилфосфин дает смесь солей с алленовой и сопряженной диеновой группами.

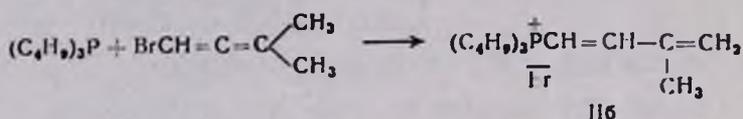


Отсутствие ацетиленового изомера в этом случае объясняется, по-видимому, стерическими затруднениями, создаваемыми атомом брома у α -углеродного атома, препятствующими протеканию реакции без переноса реакционного центра.

Интересно отметить, что в условиях изомеризации хлористой соли трибутил-3,3-диметилпропадиенилфосфония бромистая соль изменяется

очень мало. Даже после 60-часового нагревания полученной смеси солей при 100° в ИК спектре все еще наблюдалось небольшое поглощение в области алленовой группировки, которое полностью исчезает после 70-часового нагревания. Такое различие в поведении хлористой и бромистой солей связано, очевидно, с различной основностью хлора и брома, играющих, по-видимому, некоторую роль в изомеризации.

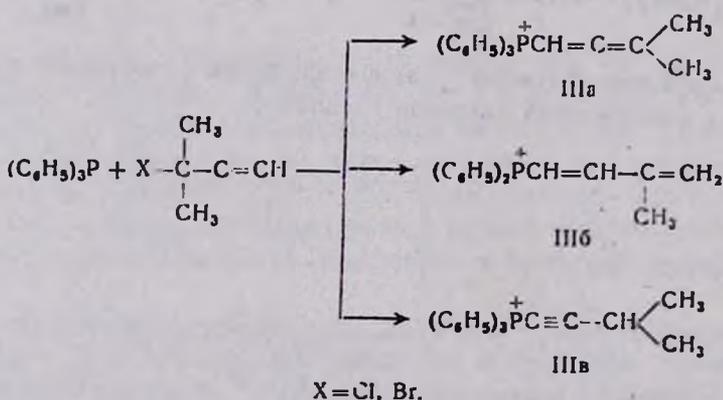
Образование соли с 3-метил-1,3-бутаденильной группой имело место и при взаимодействии трибутилфосфина с 1-бром-3-метилбутаденом-1,2.



Специально поставленным опытом показано, что соль с сопряженной диеновой группировкой не получается из продукта изомеризации алленового бромида—диенового бромида с атомом брома у двойной связи.

Вовлечь трифенилфосфин в реакцию с 1-бром-3-метилбутаденом-1,2 нам не удалось.

С 2-хлор-2-метил- и 2-бром-2-метилбутинами-3 трифенилфосфин реагирует очень медленно. Поэтому реакцию приходится проводить при нагревании (~80°). В ее результате, как и в случае трибутилфосфина и 2-хлор-2-метилбутина-3, получается смесь трех изомерных фосфониевых солей с той разницей, что в ацетиленовом изомере тройная связь находится в α-положении к фосфониевому центру.

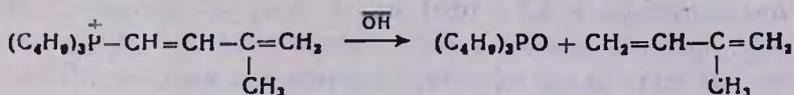


Отсутствие концевого ацетиленового изомера в этих случаях, по-видимому, связано со стерическими факторами. Наличие же α-ацетиленовой соли обусловлено большей протонной подвижностью α-водородных атомов в трифенилфосфониевых солях по сравнению с трибутилфосфониевыми.

Нагревание смеси трифенилфосфониевых солей, полученной из 2-хлор-2-метилбутина-3, в течение 28 час. привело к полному исчезно-

вещию алленового изомера. В случае бромистой соли здесь также наблюдалось более медленное протекание изомеризации. После 40-часового нагревания при 100° в ИК спектре все еще наблюдались поглощения, присущие алленовой группировке.

Строение полученных фосфониевых солей с 3-метил-1,3-бутадиевильной группой установлено на примере бромистой соли бромированием, а также щелочным расщеплением, приведшим к образованию в качестве бесфосфорного продукта изопрена по схеме



Экспериментальная часть

1. *Взаимодействие трибутилфосфина с 2-хлор-2-метилбутином-3.* К 2,6 г (0,013 моля) трибутилфосфина, растворенного в 10 мл абс. эфира, в токе азота прикапывали 1,3 г (0,013 моля) 2-хлор-2-метилбутина-3 [3]. Образование соли началось уже при комнатной температуре. Для ускорения реакции смесь нагревали на водяной бане 8 час. Образовавшийся осадок отделили декантированием, тщательно промыли сухим эфиром и высушили в вакууме. Получили 3,2 г (82,3%) смеси солей Ia—Iв. Найдено %: P 9,52; Cl 11,21. C₁₇H₃₄PCl. Вычислено %: P 10,16; Cl 11,63.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1600, 1625 (сопр. диен), 1970 (аллен), 2110 (монозам. ацетилен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

Ia. *Изомеризация.* 1 г полученной смеси солей Ia—Iв нагревали при 100° 13 час. Получили 1 г соли Ib. Найдено %: P 9,45; Cl 11,21.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1600, 1625 (сопр. диен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

Т. пл. соли определить не удалось из-за ее вязкости.

2. *Взаимодействие трибутилфосфина с 2-бром-2-метилбутином-3.* К 2,4 г (0,012 моля) трибутилфосфина в токе азота прикапывали 1,8 г (0,012 моля) 2-бром-2-метилбутина-3 [4]. На следующий день образовавшийся осадок отделили декантированием, тщательно промыли сухим эфиром и высушили в вакууме. Получили 2,2 г (52,4%) смеси солей IIa—IIб. Найдено %: P 8,26; Br 22,11. C₁₇H₃₄PBr. Вычислено %: P 8,87; Br 22,89.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1605, 1635 (сопр. диен), 1968 (аллен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

2a. *Изомеризация.* 1 г смеси солей IIa—IIб нагревали до 100° 60 час. Получили 1 г смеси солей IIa—IIб. Найдено %: P 8,17; Br 22,06.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1605, 1625 (сопр. диен), 1968 (аллен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

3. *Взаимодействие трибутилфосфина с 1-бром-3-метилбутадие-ном-1,2.* Смесь 8,9 г (0,044 моля) трибутилфосфина и 6,5 г (0,044 моля) 1-бром-3-метилбутадие-на-1,2 [4] нагревали на кипящей водяной бане 20 час. Образовавшийся осадок тщательно промыли сухим эфиром и высушили в вакууме. Получили 12,2 г (79,2%) соли IIб. Найдено %: P 8,90; Br 23,76.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1605, 1625 (сопр. диен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

3а. *Бромирование.* К 3,5 г (0,01 моля) соли, растворенной в 10 мл хлороформа, прикапывали 3,2 г (0,02 моля) брома. Хлороформ удалили, остаток промыли сухим эфиром и высушили в вакууме. Получили 4,1 г (61,2%) бромистого трибутил-1,2,2,3-тетрабром-3-метилбутилфосфония, представляющего собой коричневое вязкое масло. Найдено %: P 4,90; Br 59,86. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{PBr}_4$. Вычислено %: P 4,63; Br 59,96.

В ИК спектре отсутствуют полосы поглощения, характерные для чепредельных связей.

3б. *Щелочное расщепление.* Смесь 8,2 г (0,023 моля) соли и 2,6 г (0,046 моля) едкого кали в 7,8 мл воды нагревали в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и змеевиком, охлаждаемым до -70° , при постоянном токе азота при температуре реакционной смеси $120-130^\circ$. Воду отгоняли до тех пор, пока температура реакционной смеси не превышала 130° . Затем к остатку в реакционной колбе снова добавляли воду и жидкость отгоняли. Этот процесс повторяли четыре раза. По окончании расщепления содержимое приемника несколько минут нагревали на водяной бане для удаления изопрена, могущего образоваться в процессе реакции, в змеевник, в котором собралось 0,6 г (38,4%) изопрена, идентифицированного с помощью ГЖХ.

Содержимое реакционной колбы и приемника экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки соединили, высушили и перегнали. После удаления эфира перегонкой остатка в вакууме получили 0,7 г (15,2%) трибутилфосфина с т. кип. $96-104^\circ/10$ мм и 3,6 г (72%) окиси трибутилфосфина с т. кип. $127-133^\circ/1$ мм.

4. *Взаимодействие трифенилфосфина с 2-хлор-2-метилбутином-3.* Смесь 10 г (0,038 моля) трифенилфосфина, растворенного в 10 мл бензола, и 3,9 г (0,038 моля) 2-хлор-2-метилбутина-3 кипятили 50 час. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, промыли сухим эфиром и высушили в вакууме. Получили 4,5 г (32,5%) смеси солей IIIа—IIIв ($\text{X}=\text{Cl}$). Найдено %: P 8,10; Cl 9,20. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{PCl}$. Вычислено %: P 8,49; Cl 9,44.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1620 (бенз. кольцо и сопр. диен), 930, 970 (незам. вин. гр.), 1960 (аллен), 2225 (двузам. ацетилен).

4а. *Изомеризация.* 1 г смеси солей IIIа—IIIв ($\text{X}=\text{Cl}$) нагревали при 100° 28 час. Получили 1 г смеси солей IIIб и IIIв ($\text{X}=\text{Cl}$). Найдено %: P 8,33; Cl 9,36.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1620 (бенз. кольцо и сопр. диен), 2225 (двузам. ацетилен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

5. Взаимодействие трифенилфосфина с 2-бром-2-метилбутином-3. Смесь 3 г (0,011 моля) трифенилфосфина, растворенного в 15 мл сухого бензола, и 1,7 г (0,011 моля) 2-бром-2-метилбутина-3 кипятили 20 час. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли сухим эфиром и высушили в вакууме. Получили 3,3 г (70,2%) смеси волей IIIa—IIIb ($X=\text{Br}$). Найдено %: P 6,96; Br 19,56. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{PBr}$. Вычислено %: P 7,57; Br 19,55.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1620 (бенз. кольцо и сопр. диен), 1960 (аллен), 2220 (двузам. ацетилен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

5a. Изомеризация. 1 г смеси солей IIIa—IIIb ($X=\text{Br}$) нагревали до 100° 40 час. Получили 1 г смеси солей IIIa—IIIb ($X=\text{Br}$). Найдено %: P 7,16; Br 19,85.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1620 (бенз. кольцо и сопр. диен), 1960 (аллен), 2220 (двузам. ацетилен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՅՈՍՅԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 2-ՄԵԹԻԼՐՈՒՏԻՆ-3
ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Մ. ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ տրիֆենիլ- և տրիբուտիլֆոսֆինները 2-քլոր- և 2-բրոմ-2-մեթիլ-3-բուտինների հետ առաջացնում են ալենային, զուգորդված դինային և ացետիլենային խմբեր պարունակող ֆոսֆոնիումային աղերի լուծույթներ, ընդ որում տրիֆենիլֆոսֆոնիումային աղերի դեպքում ացետիլենային իզոմերի եռակի կապը գտնվում է α -դիրքում, իսկ տրիբուտիլֆոսֆոնիումային աղերի դեպքում՝ β -դիրքում:

Հաստատված է, որ տրիբուտիլ- և տրիֆենիլ-3,3-դիմեթիլալենիլֆոսֆոնիում քլորիդները և տրիբուտիլ-1,1-դիմեթիլպրոպին-2-իլ ֆոսֆոնիում քլորիդը տաքացնելիս ամբողջապես իզոմերվում են 3-մեթիլբուտատդին-1,3-իլ խումբ պարունակող աղերի: Ալենիլֆոսֆոնիում բրոմիդների դեպքում նկատվում է իզոմերման արագության անկում: Քննարկվում է իզոմերման քիմիզմը:

Ցույց է տրված նաև, որ տրիբուտիլֆոսֆինի և 1-բրոմ-3-մեթիլբուտատդին-1,2-ի փոխազդեցությունը բերում է 3-մեթիլբուտատդին-1,3 խումբ պարունակող աղերի առաջացման:

THE INTERACTION OF TERTIARY PHOSPHINES WITH
2-METHYL-3-BUTYN HALIDES

M. Zh. HOVAKIMIAN, R. K. LULUKIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that the interaction of triphenyl and tributylphosphines with 2-chloro- and 2-bromo-2-methyl-3-butyne forms a mixture

of phosphonium salts containing allenic, acetylenic groups and conjugated double bonds where in the case of triphenylphosphonium salts the triple bond is found in the α -position, while in tributylphosphonium salts it is in β -position. It has been established that tributyl and triphenyl-3,3-dimethylallenylphosphonium chlorides and tributyl-1,1-dimethylpropyn-2-yl-phosphonium chloride are isomerized completely into salts containing 3-methylbutadien-1,3-yl groups.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Хачатрян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакмян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 27, 682 (1974).
2. Ж. А. Ақяя, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 461 (1976).
3. G. F. Hennlon, Kenneth W. Nelson, Am. Soc., 79, 2142 (1957).
4. Thomas L. Jacobs, Walter J. Petty, J. Org. Chem., 28, 1360 (1963).