

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К СОЛИ
ТРИФЕНИЛ(3-ФЕНИЛ-1,2-ПРОПАДИЕНИЛ)ФОСФОНИЯ

Ж. А. АКЛЯН, Р. А. ХАЧАТРЯН, Ф. С. КИНОЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 IV 1977

Изучено присоединение нуклеофилов к бромистой соли трифенил(3-фенил-1,2-пропадиенил)фосфония (I). Показано, что в случае пиперидина, дифенилфосфина, пропилового спирта, бутилмеркаптана и триэтилфосфита получаются чистые аддукты по α , β -непредельной связи. При присоединении аллилмеркаптана образуется смесь двух продуктов присоединения по обоим непредельным связям фосфониевого комплекса. Установлено, что α , β -изомер получается в результате прототропной изомеризации β , γ -изомера в условиях реакции. Изучена склонность к изомеризации всех остальных продуктов присоединения нуклеофилов к соли I.

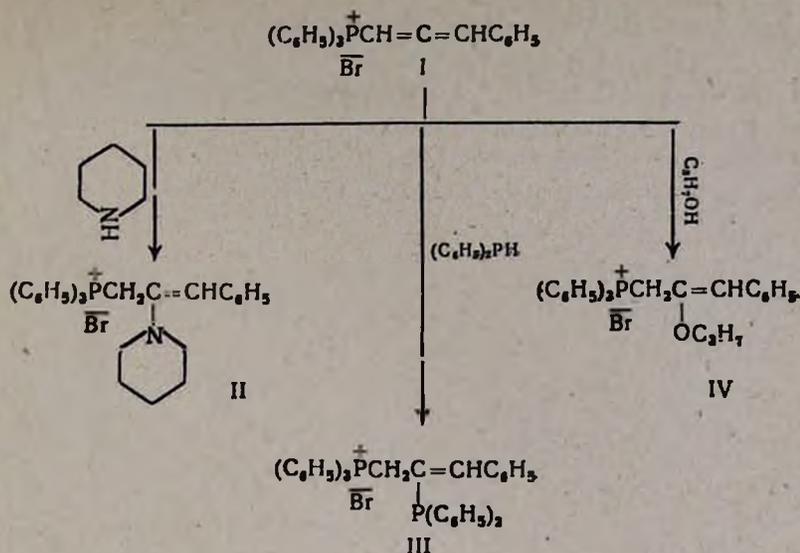
Библ. ссылок 1.

Недавно нами были кратко описаны реакции диэтиламина и бутилового спирта с бромистой солью трифенил(3-фенил-1,2-пропадиенил)фосфония (I) [1].

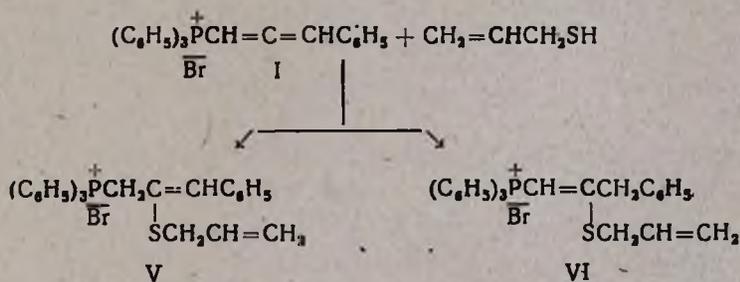
Настоящая работа, являющаяся продолжением исследований в этой области, посвящена взаимодействию соли I с пиперидином, пропиловым спиртом, аллил- и бутилмеркаптанами, дифенилфосфином и триэтилфосфитом.

Пиперидин и дифенилфосфин аналогично диэтилмину легко реагируют с I уже при комнатной температуре, образуя индивидуальные продукты присоединения по α , β -непредельной связи почти с количественными выходами. Сходно протекает реакция с пропиловым спиртом, однако она требует нагревания при 70°.

В ИК спектрах продуктов присоединения имеются поглощения, присущие фенильной группе и β , γ -непредельной связи четвертичной фосфониевой соли.



Значительно труднее присоединяются к аллилфосфониевой соли I меркаптаны. Для присоединения бутилмеркаптана требуется нагревание на кипящей водяной бане. Аллилмеркаптан даже в этих условиях присоединяется лишь частично. Для завершения реакции необходимо 2-часовое нагревание при 140°. Интересно, что в первом случае образуется аддукт по α, β-непредельной связи, во втором же—смесь аддуктов по обеим непредельным группам фосфониевого комплекса. В ИК спектре обнаружены частоты, характерные как для α, β- (1620 см⁻¹), так и для β, γ- (1660 см⁻¹) непредельных группировок в четвертичных фосфониевых солях.

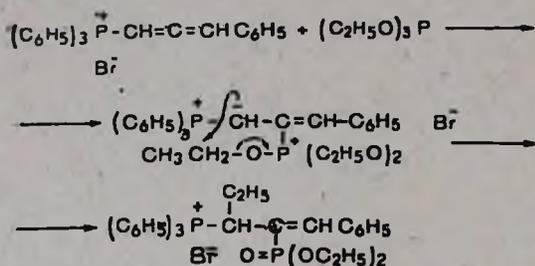


Образование двух изомерных продуктов присоединения в последнем случае обусловлено, по-видимому, частичной изомеризацией первоначально образовавшегося изомера с β, γ-непредельной группой.

В соответствии со сказанным было показано, что полученная смесь аддуктов при 18-часовом нагревании в диметилформамиде (ДМФА) полностью переходит в α, β-изомер.

Мы попытались аналогичным образом осуществить изомеризацию остальных полученных продуктов присоединения нуклеофилов к соли I. Однако аддукты с аминами в условиях изомеризации сходно

построенного сульфида без изменений вернулись обратно, в случае же аддуктов со спиртами и дифенилфосфином наблюдалась лишь частичная изомеризация. Даже после 30-часового кипячения в ДМФА в ИК спектре наряду с частотами, присущими α , β -непредельной связи, наблюдалось интенсивное поглощение, характерное для β , γ -непредельной связи в четвертичных фосфониевых солях. При взаимодействии соли I с триэтилфосфитом следовало ожидать протекания реакции по схеме



VII

включающей в себе атаку триэтилфосфита на центральный углеродный атом алленовой системы с последующим нуклеофильным замещением у α -углеродного атома одной из эфирных групп. И действительно, 5-часовое кипячение соли I с тройным мольным количеством триэтилфосфита в ДМФА привело к образованию индивидуального соединения, отвечающего по данным элементного анализа и ИК спектра аддукту VII. В ИК спектре имеются частоты, характерные для $\text{P}=\text{O}$ группы (1250 см^{-1}) и β , γ -непредельной группы четвертичной фосфониевой соли (1660 см^{-1}).

Экспериментальная часть

Чистота полученных продуктов проверялась с помощью ТСХ, проводимой на силуфоле в системе растворителей бутиловый спирт : уксусная кислота : вода : этиловый спирт, 10:4:3:2.

Бромистый трифенил(3-фенил-2-пиперидинопропен-2-ил)фосфоний (II). К суспензии 1 г (0,0021 моля) соли I в 30 мл ДМФА прибавлено тройное мольное количество пиперидина. Сразу началась реакция со слабым саморазогреванием, приводящая к растворению реакционной смеси. После 2-дневного стояния к раствору был добавлен сухой эфир, образовавшийся осадок промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получен 1 г (87,7%) соли II. ТСХ выявила одно пятно. Найдено %: $\bar{\text{Br}}$ 16,05. $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{PBr}$. Вычислено %: $\bar{\text{Br}}$ 16,59. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1668 (дв. связь), 1590 (бенз. кольцо).

Бромистый трифенил(3-фенил-2-дифенилфосфинопропен-2-ил)фосфоний (III). К суспензии 2 г (0,0042 моля) соли I в 60 мл ДМФА при

непрерывном токе азота прибавлено 1,5-мольное количество дифенилфосфина, что привело к растворению реакционной смеси. Через 2 суток к раствору был добавлен сухой эфир, образовавшийся осадок промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 2,4 г (86%) соли III. Т. пл. 110°. ТСХ выявила одно пятно. Найдено %: С 72,05; Н 5,25. Р 9,16; $\overline{\text{Вг}}$ 13,10. $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{P}_2\text{Вг}$. Вычислено %: С 72,78; Н 5,13; Р 9,64; $\overline{\text{Вг}}$ 12,44. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1680 (дв. связь), 1590 (бенз. кольцо).

Бромистый трифенил(3-фенил-2-пропоксипропен-2-ил)фосфоний (IV). К суспензии 1 г (0,0021 моля) соли I в 30 мл ДМФА прибавлено тройное мольное количество пропилового спирта. Смесь нагревалась в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане 16 час. К полученному раствору был добавлен сухой эфир, образовавшийся осадок промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 0,95 г (85%) соли IV. ТСХ выявила одно пятно. Найдено %: $\overline{\text{Вг}}$ 16,30. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{PВг}$. Вычислено %: $\overline{\text{Вг}}$ 16,90. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1670 (дв. связь), 1590 (бенз. кольцо).

Бромистые трифенил(3-фенил-2-аллилсульфопропен-2-ил)фосфоний (V) и трифенил(3-фенил-2-аллилсульфопропен-1-ил)фосфоний (VI). Смесь 1 г (0,0021 моля) соли I и тройного мольного количества аллилмеркаптана в 30 мл ДМФА кипятилась в колбе с обратным холодильником 16 час. ДМФА был удален в вакууме, образовавшийся осадок промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 0,92 г (63%) кристаллического вещества, представляющего собой смесь солей V и VI. ТСХ выявила два пятна. Найдено %: С 66,83; Н 5,75; Р 4,38; $\overline{\text{Вг}}$ 14,40. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{PSВг}$. Вычислено %: С 67,79; Н 5,27; Р 5,83; $\overline{\text{Вг}}$ 15,06. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 (α , β дв. связь), 1660 (β , γ дв. связь), 1590 (бенз. кольцо).

Бромистый трифенил(3-фенил-2-бутилсульфопропен-2-ил)фосфоний. К суспензии 1 г (0,0021 моля) соли I в 30 мл ДМФА прибавлено тройное мольное количество бутилмеркаптана. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане 6 час. После удаления растворителя осадок тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 0,94 г (80%) соли VII. ТСХ выявила одно пятно. Найдено %: $\overline{\text{Вг}}$ 14,10. $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{PSВг}$. Вычислено %: $\overline{\text{Вг}}$ 14,67. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590 (бенз. кольцо), 1667 (дв. связь).

Изомеризация бромистого трифенил(3-фенил-2-пропоксипропен-2-ил)фосфония. Раствор 0,95 г соли IV в 15 мл ДМФА кипятился в колбе с обратным холодильником 30 час. После удаления растворителя осадок тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Вес соли остался без изменения. До нагревания найдено %: $\overline{\text{Вг}}$ 16,30. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{PВг}$. Вычислено %: $\overline{\text{Вг}}$ 15,90. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590 (бенз. кольцо), 1670 (дв. связь). После нагревания найдено %: $\overline{\text{Вг}}$ 16,17. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590 (бенз. кольцо), 1620 (α , β дв. связь), 1670 (β , γ дв. связь).

Изомеризация бромистого трифенил(3-фенил-2-дифенилфосфинопропен-2-ил)фосфония. Раствор 1 г соли III в 15 мл ДМФА кипятился в колбе с обратным холодильником 30 час. ДМФА был удален в вакууме, осадок тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Вес соли остался без изменения. До нагревания найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 13,10. $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{P}_2\text{Br}$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 12,44. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1590 (бенз. кольцо), 1680 (дв. связь). После нагревания найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 12,81. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1590 (бенз. кольцо), 1622 (α, β дв. связь), 1680 (β, γ дв. связь).

Изомеризация бромистого трифенил(3-фенил-2-аллилсульфопропен-2-ил)фосфония. Раствор 1 г смеси солей V и VI в 15 мл ДМФА кипятился в колбе с обратным холодильником 18 час. ДМФА был удален в вакууме, осадок тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Вес остался без изменения. До нагревания найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 14,40. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{PSBr}$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 15,06. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1590 (бенз. кольцо), 1616 (α, β дв. связь), 1668 (β, γ дв. связь). После нагревания найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 14,46. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1590 (бенз. кольцо), 1616 (дв. связь).

Взаимодействие соли I с триэтилфосфитом. Смесь 1 г (0,0021 моля) соли I и тройного мольного количества триэтилфосфита в 30 мл ДМФА кипятилась в колбе с обратным холодильником 5 час. ДМФА удален в вакууме, образовавшийся осадок тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 1,1 г (80,8%) соли VII. ТСХ выявила одно пятно. Найдено %: С 62,80; Н 5,95; Р 9,89. $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{P}_2\text{O}_3\text{Br}$. Вычислено %: С 63,56; Н 5,94; Р 9,95. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1660 (дв. связь), 1250 (P=O), 1590 (бенз. кольцо).

ՏՐԻՖԵՆԻԼ(3-ՖԵՆԻԼ-1,2-ՊՐՈՊԱԴԻԵՆԻԼ)ՅՈՍՅՈՆԻՈՒՄ ՔՐՈՄԻԴԻՆ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼՆԵՐԻ ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

ժ. Հ. ԱՔԼՅԱՆ, Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ֆ. Ս. ԲԻՆՈՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիֆենիլ(3-ֆենիլ-1,2-պրոպադիենիլ)ֆոսֆոնիում քրոմիդին նուկլեոֆիլների միացման ռեակցիաները, Հաստատված է, որ պիպերիդինի, դիֆենիլֆոսֆինի, պրոպիլսպիրտի, բուտիլմերկապտանի և տրիէթիլֆոսֆիտի դեպքում ստացվում են մաքուր ադուկտներ կրկնակի կապի հաշվին: Ալիլմերկապտանի միացման ժամանակ ստացվում է միացման 2 պրոդուկտների խառնուրդ α, β և β, γ -շահագեցած կրկնակի կապերով:

Հաստատված է, որ α, β -իզոմերը ստացվում է β, γ -իզոմերից, ռեակցիայի պայմաններում պրոտոտրոպ իզոմերման հետևանքով:

Ուսումնասիրված է նաև այլ β, γ -շահագեցած ադուկտների հակումը դեպի իզոմերումը:

NUCLEOPHILIC ADDITION TO TRIPHENYL(3-PHENYL-1,2-PROPADIENYL)PHOSPHONIUM BROMIDE

Zh. H. AKLIAN, R. H. KHACHATRIAN, F. S. KINOYAN and M. H. INJIKIAN

The nucleophilic addition reactions to triphenyl-(3-phenyl-1,2-propadienyl)phosphonium bromide have been studied. It has been established that in the case of piperidine, diphenylphosphine, propanol, butylmercaptane and triethylphosphite pure adducts are obtained on the account of the double bond. It has been shown also that the α,β -isomer is formed due to prototropic isomerization of the β,γ -isomer under the reaction conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. А. Аклиан, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 461 (1976).