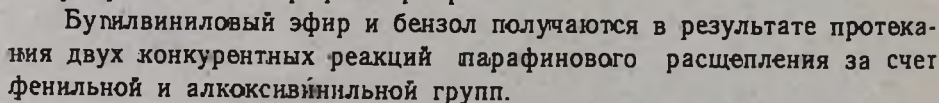


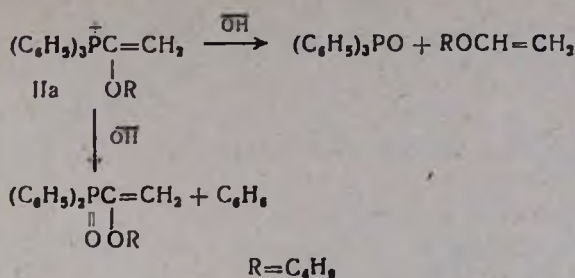
ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ТРИФЕНИЛ- И
ТРИБУТИЛФОСФИНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ
 α -АЛКОКСИВИНИЛЬНУЮ ГРУППУ

Поступило 12 IV 1977

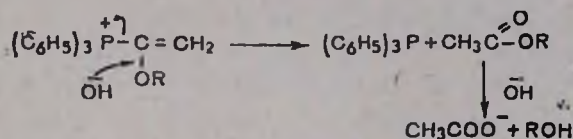
Библ. ссылок 2.

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено водно-щелочное расщепление алкоксивинилфосфониевых солей II, являющихся дегидробромированными аналогами солей I.





Образование же уксусной кислоты представляется нам протекающим через нуклеофильное замещение у α -алкоксивинильной группы фосфониевого комплекса.



Аналогичная картина наблюдалась и в случае соли IIб. В результате ее расщепления были получены этилвиниловый эфир (64%) и ничтожные количества бензола. Удивительно, что продукты нуклеофильного замещения в этом случае не были обнаружены.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о несравненно большей анионной подвижности алкоксивинильной группы по сравнению с фенильной группой. По-видимому, α -алкоксильный заместитель каким-то образом стабилизирует винильный анион.

Нами был получен также бромистый трибутил- α -бутоксивинилфосфоний (III) и подвергнут щелочному расщеплению. Как и следовало ожидать, в этом случае в качестве единственного бесфосфорного продукта реакции образуется продукт отщепления бутоксивинильной группы—бутилвиниловый эфир. Была выделена также окись трибутилфосфина с 80% выходом.

Во всех опытах по расщеплению α -алкоксивинилфосфониевых солей II выходы алкилвиниловых эфиров значительно уступают выходам соответствующих фосфорных продуктов реакции. Специально поставленным опытом было показано, что образующиеся виниловые эфиры в условиях расщепления солей II, III более чем наполовину подвергаются вторичным превращениям.

При сравнении результатов расщепления солей I и II бросаются в глаза несравненно более высокие выходы продуктов отщепления фенильной группы в первом случае. Из этих данных можно сделать вывод о том, что отщеплению фенильной группы от солей I, если и предшествует дегидробромирование, то в незначительной степени.

При проведенном ранее [1] расщеплении соли Iб нами не был найден этилвиниловый эфир. В настоящей работе при более тщатель-

ном повторении этого опыта нам удалось выделить наряду с бензолом (72%) 25% этилвинилового эфира.

Экспериментальная часть

Соли IIa, б и III получены по прописи [2] для IIб. Выходы составляют 50, 54 и 45,5%, соответственно.

Расщепление бромистого трифенил- α -бутоксивинилфосфония (IIa). Смесь 27 г (0,061 моля) соли, 6,8 г (0,122 моля) едкого кали в 20,4 мл воды нагревалась при 65° в колбе с обратным холодильником, соединенным со змеевиковым приемником, охлаждаемым до -70°. Расщепление длилось 45 мин. После охлаждения реакционная смесь экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт соединялся с содержащим змеевикового приемника, сушился и осторожно перегонялся с дефлегматором при атмосферном давлении. В перегоне с помощью ГЖХ обнаружено 31,7% бутилвинилового эфира и 2,6% бензола. Из остатка выделено 3,4 г (21,3%) трифенилфосфина с т. пл. 80°.

Остаток в реакционной колбе экстрагирован хлористым метилом, экстракт высушен и перегнан. После удаления растворителя перекристаллизацией из спирта выделено 9,1 г (54%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 152°.

Водный слой был тщательно подкислен после добавления эфира, эфирный слой отделен, высушен и перегнан. После удаления эфира перегонкой получено 0,8 г (21,8%) уксусной кислоты с т. кип. 118°/680 мм.

Расщепление бромистого трифенил- α -этоксивинилфосфония (IIб). Расщепление проводилось аналогично предыдущему. Из 17 г (0,041 моля) соли и 4,6 г (0,082 моля) едкого кали в 13,8 мл воды по окончании расщепления в змеевиковом приемнике собралось 1,9 г (64,3%) этилвинилового эфира с т. кип. 30°/680 мм.

Остаток в реакционной колбе экстрагирован хлористым метилом, экстракт высушен и перегнан. В перегоне хроматографически обнаружены следы бензола. Из остатка перекристаллизацией из спирта выделено 8,4 г (73,6%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 152—153°.

Расщепление бромистого трибутил- α -бутоксивинилфосфония (III). Расщепление проводилось аналогично предыдущему с той лишь разницей, что все операции проводились в токе азота. Из 20,4 г (0,058 моля) соли и 6,5 г (0,115 моля) едкого кали в 19,5 мл воды получено 1,9 г (33,2%) бутилвинилового эфира с т. кип. 89°/680 мм и 10,1 г (79,80%) окиси трибутилфосфина с т. кип. 127—133°/1 мм.

Расщепление бромистого трифенил- α -этокси- β -бромэтилфосфония (Iб). Расщепление проводилось аналогично [1]. Из 35,4 г (0,071 моля) соли, 12 г (0,213 моля) едкого кали в 36 мл воды получено 1,3 г (25,3%) этилвинилового эфира и 4 г (71,8%) бензола (количества и индивидуальность продуктов определялись с помощью ГЖХ).

Индивидуальность и соотношение продуктов определялись на приборе ЛХМ-8 с катарометром, колонка длиной 2 м, носитель—5% полиэтиленгликоля адипата на целите-545, температура 70—90°, газ-носитель—гелий, скорость 40—60 мл/мин.

**α -ԱԼԿՕՔՍԻՎԻՆԻԼ ԽՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՏՐԻՖԵՆԻԼ-
ԵՎ ՏՐԻԲՈՒՏԻԼՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄՅԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄԸ**

Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ, Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է α -ալկոքսիվինիլ խումբ պարունակող տրիֆենիլ- և տրիբուտիլֆոսֆոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքումը: Ցույց է տրված, որ ալկոքսիվինիլ խմբի անիոնային շարժունակությունը անհամեմատ մեծ է ֆենիլ խմբի անիոնային շարժունակությունից:

THE ALKALINE CLEAVAGE OF TRIPHENYL AND TRIBUTYLPHOSPHONIUM SALTS CONTAINING AN ALKOXYVINYL GROUP

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

The alkaline cleavage of triphenyl and tributylphosphonium salts under influence of aqueous alkalines has been studied. It has been shown that the anionic lability of the alkoxyvinyl group is incomparably greater than that of the phenyl group.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Хачатрян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 34 (1975).
2. J. M. McIntosh, H. B. Goodbrand, Synthesis, 1974, 862.