ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXI, № 9, 1978

УДК 541.124+661.185.233+547.313.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С 1-АЛКОКСИ-2-БРОМЭТИЛЬНОЙ ИЛИ 1-АЛКОКСИЭТИЛЬНОЙ ГРУППОЙ С ВОДОЙ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 V 1978

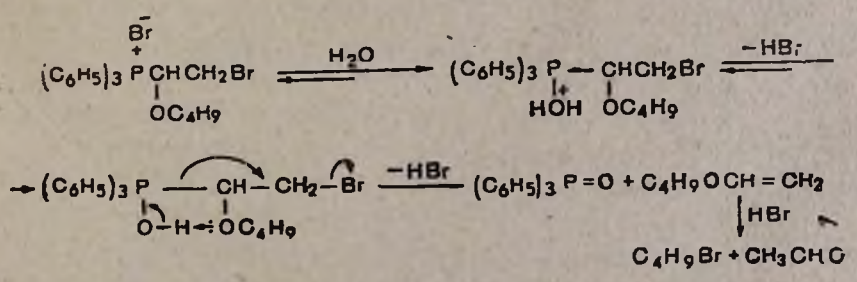
Найдено, что трифенил- и трибутилфосфониевые соли с 1-алкокси-2-бромэтильной группой легко расщепляются под действием воды или спирта с образованием в основном окиси третичного фосфина, алкилбромида и уксусного альдегида. Предложена схема реакции с участием неподеленной электронной пары кислорода 1-алкоксильной группы. Установлено, что соли с 1-алкоксивинильной группой не изменяются под действием воды, соли же с 1-алкоксиэтильной группой образуют продукты нуклеофильного замещения—третичный фосфин, соответствующий спирт и уксусный альдегид.

Библ. ссылок 5.

Недавно нами было сообщено о том, что бромистый трифенил-(1-этокси-2-бромэтил)фосфоний (I) легко расщепляется под действием воды с образованием окиси трифенилфосфина, бромистого этила, этилового спирта и уксусного альдегида [1].

Дальнейшие исследования показали, что аналогичный ход реакции наблюдается и в случае бромистых солей трифенил(1-бутокси-2-бромэтил)фосфония (II), трибутил(1-этокси-2-бромэтил)фосфония (III) и трибутил(1-бутокси-2-бромэтил)фосфония (IV).

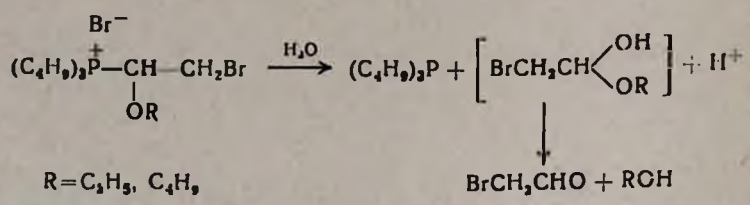
Водное расщепление соли II привело к образованию окиси трифенилфосфина с почти количественным выходом, бромистого бутила и уксусного альдегида с выходами 45 и 70%, соответственно. Реакция представляется нам протекающей согласно схеме



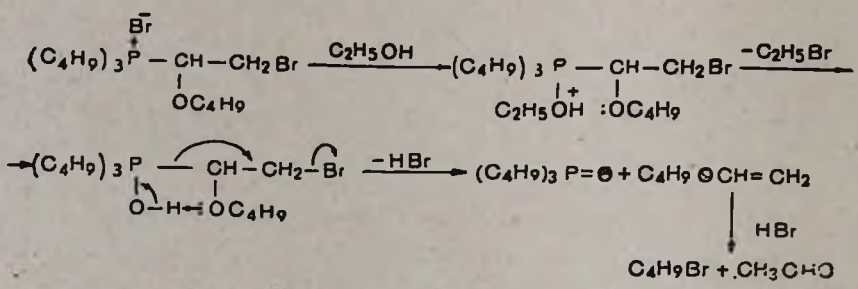
Как видно из схемы, образующаяся под действием воды фосфониевая гидроокись в своей недиссоциированной форме под действием не-

поделенной электронной пары кислорода алкоксильной группы претерпевает перескок протона, разрыв P-C связи и минерализацию брома. Образующийся при этом бутилвиниловый эфир в условиях реакции переходит в бромистый бутил и уксусный альдегид. Последнее было подтверждено экспериментально.

В случае трибутилфосфониевых солей III и IV параллельно с описанной реакцией имеет место образование небольших количеств трибутилфосфина, получающегося в результате нуклеофильного замещения по схеме



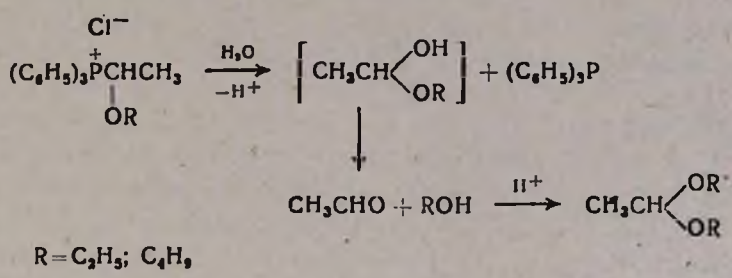
Аналогично водному расщеплению реагирует соль IV с этиловым спиртом, приводя к образованию в качестве фосфорных продуктов окиси трибутилфосфина (67%) и трибутилфосфина (9,2%). В качестве бесфосфорных продуктов при этом были получены бромистые бутил и этил, а также уксусный альдегид.



Найденная реакция водного или спиртового расщепления четвертичных фосфониевых солей с 1-алкокси-2-бромэтильной группой по своей схеме несколько напоминает имеющиеся в литературе примеры водно-щелочного расщепления дифосфониевых солей с этиленовым или бутиленовым общим радикалом [2] и описанный нами недавно пример расщепления бромистой соли трифенил-2-бромэтилфосфония под действием 2 *н* раствора едкого натра [3]. Во всех этих примерах тримолекулярная реакция расщепления фосфониевой соли сопровождается анионизацией заместителя, находящегося в β-положении этильной или δ-положении β,γ-непредельной группы. В описываемых в настоящем сообщении примерах роль второго гидроксильного иона при расщеплении играет неподеленная электронная пара кислорода алкоксильной группы.

Нам казалось интересным выяснить, не может ли указанная *p*-электронная пара сыграть аналогичную роль в обычной реакции парафинового расщепления, т. е. нельзя ли осуществить парафиновое расщепле-

ние четвертичных фосфониевых солей с 1-алкоксиалкильной группой под действием воды. Для проверки были синтезированы и подвергнуты действию воды трифенилфосфониевые соли с α-этоксивинильной (V), α-бутоксивинильной (VI), α-этоксиэтильной (VII) и α-бутоксиэтильной группами (VIII). Первые две соли после 2-часового кипячения с водой без изменений вернулись обратно. В случае же солей VII и VIII имело место нуклеофильное замещение с образованием трифенилфосфина, соответствующего спирта, уксусного альдегида и небольших количеств диэтил- или дибутилацеталя уксусного альдегида.



Отсутствие окиси трифенилфосфина в продуктах реакции свидетельствует, по-видимому, о том, что для протекания реакции с участием неподеленной пары кислорода алкоксильной группы необходимо наличие анионизирующегося заместителя в β-положении α-алкоксиалкильной группы.

Нуклеофильное замещение под действием воды имело место и в триметиламмониевых солях с α-бутоксиэтильной (IX) и α-бутокси-β-бромэтильной группами (X).

Экспериментальная часть

Получение четвертичных фосфониевых солей. Соли II—VI получены по прописям [4, 5], соли VII и VIII—смешением эквимольных количеств трифенилфосфина и этил- или бутил-α-хлорэтилового эфира в среде сухого бензола.

VII, выход 86,5%. Найдено %: $\overline{Cl}$ 9,00. $C_{22}H_{24}POCl$. Вычислено %: $\overline{Cl}$ 9,58. VIII, выход 91,4%. Найдено %: $\overline{Cl}$ 8,67. $C_{24}H_{28}POCl$. Вычислено %: $\overline{Cl}$ 8,90. Т. пл. VII и VIII определить не удалось из-за гигроскопичности.

Хлористый триметил-1-бутоксиэтиламмоний (IX) получен смешением эквимольных количеств триметиламина и бутил-α-хлорэтилового эфира в эфире. Выход 93,7%, т. пл. 168—170°. Найдено %: $\overline{Cl}$ 17,90. $C_9H_{22}NOCl$. Вычислено %: $\overline{Cl}$ 18,15.

Общее описание взаимодействия соли с водой (спиртом). Смесь соли и воды (спирта) нагревалась в колбе с нисходящим холодильником, соединенным с приемником и змеевиковым приемником, охлаждаемым до —60—70°. Температура реакционной смеси доводилась до 110—120°.

После окончания расщепления верхний слой в приемнике отделялся, сушился и подвергался ГЖХ. Содержимое змеевика также подвергалось ГЖХ. Из реакционной колбы экстрагированием эфиром извлекались фосфорные продукты реакции. Трибутилфосфин и его окись разделялись перегонкой.

ГЖХ проводилась на хроматографе «Цвет-100» с катарометром, колонка длиной 2 *м*, носитель—хезасорб AW, пропитанный 15% ПЭГ—20М, температура 100°, газ-носитель—гелий, скорость 6 *л/час*.

Расщепление бромистого трифенил-1-бутокси-2-бромэтилфосфония (II). Из 15,1 *г* (0,0289 моля) соли и 3 *мл* воды получено 1,8 *г* (45,4%) бромистого бутила и 0,9 *г* (70,7%) уксусного альдегида. Выделено 7,5 *г* (93,3%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 154°, не дающей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление бромистого трибутил-1-этокси-2-бромэтилфосфония (III). Из 22 *г* (0,05 моля) соли и 4 *мл* воды получено 3,3 *г* (60%) бромистого этила, следы этанола и 1 *г* (45,4%) уксусного альдегида с т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 146°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Выделено 1,8 *г* (17,8%) трибутилфосфина с т. кип. 127—133°/1 *мм*.

Расщепление бромистого трибутил-1-бутокси-2-бромэтилфосфония (IV): а) под действием воды. Из 15,7 *г* (0,033 моля) соли и 3 *мл* воды получено 2,8 *г* (61,9%) бромистого бутила, 0,29 *г* (11,9%) бутилового спирта, 0,23 *г* (6%) бутилацетата. Выделено 1,1 *г* (16,5%) трибутилфосфина и 4 *г* (55,6%) окиси трибутилфосфина.

б) под действием этанола. Из 15 *г* (0,032 моля) соли и 4 *г* (0,087 моля) абс. этанола получено 2,07 *г* (47,1%) бромистого бутила, 2,7 *г* (77,4%) бромистого этила и 0,67 *г* (47,6%) уксусного альдегида. Обратно вернулось 2,15 *г* (0,0467 моля) этанола. Выделено 0,6 *г* (9,2%) трибутилфосфина, 4,7 *г* (67,3%) окиси трибутилфосфина.

Для выяснения поведения алкилвиниловых эфиров в условиях реакции в одном из опытов к смеси бесфосфорных продуктов реакции добавлялся этил- или бутилвиниловый эфир, и полученная смесь подвергалась ГЖХ.

Добавляемый алкилвиниловый эфир на колонке не проявлялся, а превращался в бромистый алкил и уксусный альдегид.

Расщепление хлористого трифенил-1-этоксиэтилфосфония (VII). Из 11,6 *г* (0,031 моля) соли и 2,6 *мл* воды получено 0,98 *г* (68,7%) этанола, 0,64 *г* (47,1%) уксусного альдегида и 0,5 *г* (27,3%) диэтилацеталя уксусного альдегида. Выделено 7,1 *г* (87,3%) трифенилфосфина.

Расщепление хлористого трифенил-1-бутоксиэтилфосфония (VIII). Из 16,9 *г* (0,042 моля) соли и 2,5 *мл* воды получено 1,8 *г* (57,9%) бутилового спирта, 0,93 *г* (50,3%) уксусного альдегида, 0,59 *г* (16,2%) дибутилацеталя уксусного альдегида и 0,17 *г* (4,3%) хлористого бутила. Выделено 8,9 *г* (80,8%) трифенилфосфина, 0,47 *г* (3,7%) гидрохлорида трифенилфосфина.

Расщепление хлористого триметил-1-бутоксиэтиламмония (IX). Из 10,7 *г* (0,055 моля) соли и 5 *мл* воды получено 1,49 *г* (36,6%) бутилового спирта, 1 *г* (41,3%) уксусного альдегида и 1,94 *г* (40,6%) дибутилацеталя уксусного альдегида. Подщелочением остатка в реакционной колбе выделено 0,0507 моля (92,1%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление бромистого триметил-1-бутокси-2-бромэтиламмония (X). Из 25 *г* (0,078 моля) соли и 7 *мл* воды получено 4,29 *г* (74,2%) бутилового спирта, 3,33 *г* (34,7%) бромуксусного альдегида с т. пл. семикарбазона 128°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Выделено 0,0625 моля (80,1%) триметиламина.

1-ԱԼԿՕՔՍԻ-2-ԲՐՈՄԷԹԻԼ ԿԱՄ 1-ԱԼԿՕՔՍԻԷԹԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԵՎ ՋՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

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

Ցույց է տրված, որ 1-ալկօքսի-2-բրոմէթիլ խումբ պարունակող տրիֆենիլ- և տրիբուտիլֆոսֆոնիումային աղերը ջրի կամ սպիրտի հետ փոխազդելիս հեշտությամբ ճեղքվում են, առաջացնելով հիմնականում երրորդային ֆոսֆինօքսիդ, ալկիլբրոմիդ և քացախալդեհիդ։

Առաջարկված է ռեակցիայի սխեմա 1-ալկօքսի խմբի թթվածնի էլեկտրոնային զույգի մասնակցությամբ։

Հաստատված է, որ 1-ալկօքսիվինիլ խումբ պարունակող ֆոսֆոնիումային աղերը ջրի հետ չեն փոխազդում, իսկ 1-ալկօքսիէթիլ խումբ պարունակող աղերը առաջացնում են նուկլեոֆիլ տեղակալման արդասիքներ՝ երրորդային ֆոսֆին, համապատասխան սպիրտ և քացախալդեհիդ։

INTERACTION OF PHOSPHONIUM SALTS CONTAINING 1-ALKOXY-2-BROMOETHYL AND 1-ALKOXYETHYL GROUPS WITH WATER

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

It has been shown that triphenyl and tributylphosphonium salts containing 1-alkoxy-2-bromoethyl groups are readily splitted under the influence of water or alcohol forming tertiary phosphine oxide, alkyl bromide, and acetaldehyde. Apparently the unshared electron pair of the oxygen atom in the 1-alkoxy group participates in the reaction.

It has been established that the phosphonium salts containing 1-alkoxyethyl groups form nucleophilic substitution products, namely tertiary phosphines, the corresponding alcohol and acetaldehyde.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян*, Арм. хим. ж., 30, 1022 (1977).
2. *J. J. Brophy, M. J. Gallagher*, Chem. Commun., 1967, 344.
3. *М. Ж. Овакимян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян*, Арм. хим. ж., 26, 1051 (1973).
4. *Р. А. Хачатрян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян*, Арм. хим. ж., 28, 34 (1975).
5. *А. М. Торгомян, Р. А. Хачатрян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян*, Арм. хим. ж., 30, 596 (1977).