ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 4, 1979

УДК 541.124+547.314+661.185.23.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ С АЛКОКСИАЦЕТИЛЕНАМИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 II 1979

Найдено, что при взаимодействии третичных фосфинов с алкоксиацетиленами образуются аддукты, реагирующие как биполярные соединения с отрицательным зарядом на β-углеродном атоме. Осуществлены некоторые реакции полученных аддуктов с электрофильными реагентами.

Библ. ссылок 4.

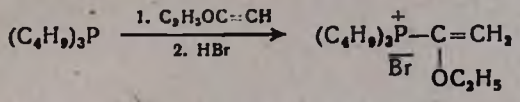
Известно, что третичные амины [1] и фосфины [2] в водном растворе в присутствии и в отсутствие галоидоводородных кислот реагируют с активированными непредельными соединениями, в том числе с замещенными ацетиленами, с образованием продуктов присоединения. Петровым с сотр. [3] исследовано взаимодействие алкоксиацетиленов с триэтилфосфитом. В результате реакции получены замещенные винилфосфонаты.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия алкоксиацетиленов с третичными фосфинами.

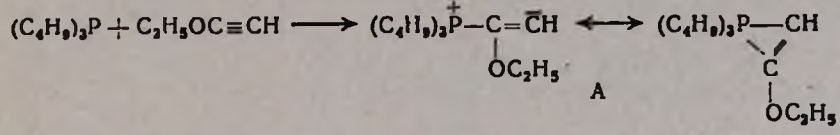
Установлено, что трибутилфосфин уже при комнатной температуре в присутствии бромистоводородной кислоты с саморазогреванием реагирует с этокси- и бутоксиацетиленами, приводя к образованию смесей бромистых солей трибутил-1-этоксивинил- или 1-бутоксивинилфосфония и гидробромида трибутилфосфина. С образованием аналогичных смесей, но менее энергично, протекает реакция с трифенилфосфином. Все попытки направить реакцию в сторону получения чистых алкоксивинилфосфониевых солей не увенчались успехом.

Дальнейшие исследования показали, что третичные фосфины могут реагировать с алкоксиацетиленами и непосредственно. Реакция сопровождается саморазогреванием и окрашиванием реакционной смеси, приводя к образованию соединений, не содержащих, по данным ИК спектров, тройной связи и содержащих интенсивные полосы поглощения в областях 1590, 1610 и 3130 $см^{-1}$. Полученные вещества довольно устойчивы, сохраняются в течение нескольких дней в токе аргона. При добавлении бромистоводородной кислоты к эфирному раствору соединения, полученного из трибутилфосфина и этоксиацетилена, окрашивание

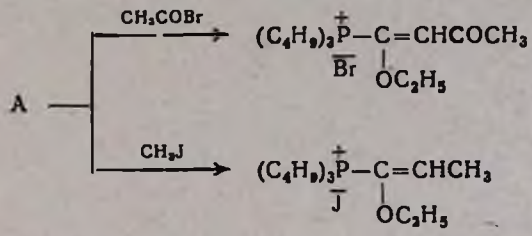
полностью исчезает и количественно образуется бромистый трибутил-1-этоксивинилфосфоний.



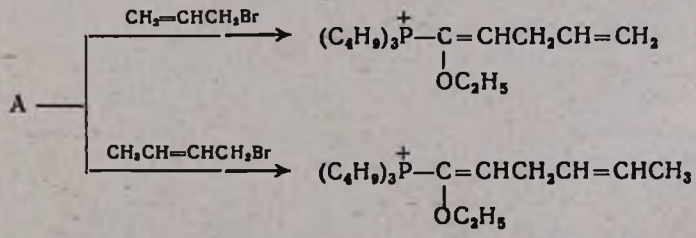
На основании полученных данных можно полагать, что полученный аддукт (А) является либо бетаином с отрицательным зарядом на β-углеродном атоме, либо его стабилизированной формой, возможно, незаряженным трехчленным гетероциклом.



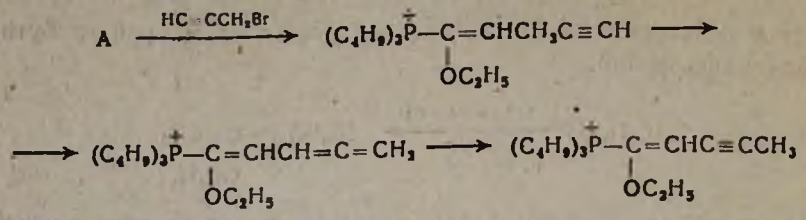
Осуществлены и некоторые другие реакции аддукта, полученного из трибутилфосфина, с электрофильными реагентами. Показано, что он гладко реагирует с бромистым ацетилом и йодистым метилом с образованием продуктов замещения с высокими выходами.



Чистота полученных соединений установлена на основании данных ТСХ, строение—элементного анализа и ИК спектра, а в случае соли I—сравнением со специально синтезированным образцом. Аддукт А легко реагирует и с аллильными галогенидами—бромистым аллилом и кротилом, с образованием продуктов нормального нуклеофильного замещения.



При переходе к бромистому пропаргилу получается смесь фосфониевых солей с моно- и дизамещенными ацетиленовыми группами. Последняя получается, по всей вероятности, в результате прототропной изомеризации промежуточно образовавшегося соединения с алленовой группировкой.



Для осуществления реакции аддукта А с хлористым бензилом требуется 2-часовое нагревание при 30—35°.

Экспериментальная часть

Чистота полученных продуктов проверялась с помощью ТСХ, проводимой на силуфоле в системе растворителей этиловый спирт: уксусная кислота, 2 : 1.

Бромистый трифенил-1-этоксивинилфосфоний. Смесь 6,5 *г* (0,025 моля) трифенилфосфина и 1,8 *г* (0,025 моля) этоксиацетилена нагревалась в запянной ампуле 8 час. на кипящей водяной бане. После охлаждения до комнатной температуры к содержимому ампулы добавлялось 5 *мл* 40% водного раствора бромистоводородной кислоты. Наблюдалось саморазогревание. Реакционная смесь разбавлялась водой (1 : 1), экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт отделялся, остаток экстрагировался хлористым метиленом, сушился над сернокислым магнием. Растворитель отгонялся. Остаток тщательно промывался сухим эфиром и сушился в вакууме. Получено 7,5 *г* (72,6%) бромистого трифенил-1-этоксивинилфосфония [4]. Найдено %: С 63,37; Н 4,95; Р 6,86; Br 19,22. $C_{22}H_{22}POBr$. Вычислено %: С 63,92; Н 5,32; Р 7,50; Br 19,37. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для бензольного кольца (1590 $см^{-1}$), α,β-непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 $см^{-1}$), незамещенной винильной группы (920, 980 и 3080 $см^{-1}$) и С—О—С эфирной группировки (1100—1230 $см^{-1}$).

Бромистый трибутил-1-бутоксивинилфосфоний. К 9,3 *г* (0,046 моля) трибутилфосфина в токе аргона прикапывалось 4,5 *г* (0,046 моля) бутоксиацетилена, при этом наблюдалось саморазогревание. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры прибавлялось 14 *мл* абс. эфира, затем прикапывалось 9 *мл* 40% водного раствора бромистоводородной кислоты. Реакционная смесь подвергалась обработке, аналогичной предыдущей. Получено 16 *г* (91, 2%) бромистого трибутил-1-бутоксивинилфосфония [4]. Найдено %: С 56,93; Н 9,12; Р 7,72; Br 21,78. $C_{18}H_{38}POBr$. Вычислено %: С 56,69; Н 9,97; Р 8,36; Br 20,99. По данным ИК спектра, вещество содержит α,β-непредельную группу фосфониевого комплекса (1610 $см^{-1}$), незамещенную винильную группу (920, 980 и 3080 $см^{-1}$) и С—О—С эфирную группировку (1100—1220 $см^{-1}$).

Аддукт А. К 2 *г* (0,01 моля) трибутилфосфина при постоянном токе аргона прикапывалось 0,7 *г* (0,01 моля) этоксиацетилена. При этом на-

блюдалось саморазогревание реакционной смеси до 70—80° и окрашивание. После охлаждения до комнатной температуры снят ИК спектр полученного аддукта. В нем имеются интенсивные полосы поглощения в областях 1590, 1615 и 3130 *см*$^{-1}$ и полностью отсутствуют полосы поглощения, характерные для ацетиленовой группировки.

Бромистый трибутил-1-этоксивинилфосфоний. К аддукту А, полученному из 2 *г* (0,01 моля) трибутилфосфина и 0,7 *г* (0,01 моля) этоксиацетилена, прикапывалось 2 *мл* 40% водного раствора бромистоводородной кислоты. Реакционная смесь подвергалась обработке, аналогичной предыдущей. Получено 3.4 *г* (96,3%) бромистого трибутил-1-этоксивинилфосфония [4]. Найдено %: С 53,68; Н 9,81; Р 8,31; Br 22,26. $C_{16}H_{34}POBr$. Вычислено %: С 54,39; Н 9,63; Р 8,78; Br 22,66. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β-непредельной группировки фосфониевого комплекса (1610 *см*$^{-1}$), незамещенной винильной группы (920, 980 и 3075 *см*$^{-1}$) и эфирной С—О—С группировки (1100—1200 *см*$^{-1}$).

Бромистый трибутил(1-этокси-1-бутенон-3)илфосфоний. Аддукт, полученный из 1,8 *г* (0,0089 моля) трибутилфосфина и 0,62 *г* (0,0089 моля) этоксиацетилена, разбавлялся 3 *мл* абс. эфира, к нему прикапывался раствор 1,9 *г* (0,0089 моля) бромистого ацетила в 2 *мл* абс. эфира. Образовавшийся осадок декантировался, тщательно промывался эфиром и сушился в вакууме. Получено 3,3 *г* (93,8%) бромистого трибутил(1-этокси-1-бутенон-3)илфосфония. Найдено %: С 53,60; Н 8,23; Р 7,07; Br 19,32. $C_{18}H_{36}PO_2Br$. Вычислено %: С 54,68; Н 9,11; Р 7,84; Br 20,25. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β-непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 *см*$^{-1}$), карбонильной группы (1710 *см*$^{-1}$) и С—О—С эфирной группировки (1100—1230 *см*$^{-1}$).

Йодистый трибутил(1-этокси-1-пропенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта А (1,25 *г* (0,0062 моля) трибутилфосфина, 0,43 *г* (0,0062 моля) этоксиацетилена) и 0,9 *г* (0,0062 моля) йодистого метила получено 2,4 *г* (93, 7%) йодистого трибутил(1-этокси-1-пропенил)фосфония. Найдено %: Р 7,48. $C_{17}H_{36}POI$. Вычислено %: Р 7.48. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β-непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 *см*$^{-1}$) и эфирной С—О—С группировки (1100—1230 *см*$^{-1}$).

Бромистый трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта А (2 *г* (0,01 моля) трибутилфосфина, 0,7 *г* (0,01 моля) этоксиацетилена) и 1,2 *г* (0,01 моля) бромистого аллила получено 3,5 *г* (89,7%) бромистого трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфония. Найдено %: С 57,15; Н 10,00; Р 6,80; Br 19,47. $C_{19}H_{38}POBr$. Вычислено %: С 58,01; Н 9,66; Р 7,88; Br 20,35. В ИК спектре найдены полосы поглощения, характерные для α,β-непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 *см*$^{-1}$), двойной связи (1640 *см*$^{-1}$), незамещенной винильной группы (930, 980 и 3080 *см*$^{-1}$) и эфирной С—О—С группировки (1100—1230 *см*$^{-1}$).

Бромистый трибутил(1-этокси-1,4-гексадиенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта А (2 *г* (0,01 моля) трибутилфосфина, 0,7 *г* (0,01 моля) этоксиацетилена) и 1,35 *г* (0,01 моля) 1-бром-2-бутена получено 3,6 *г* (88,4%) бромистого трибутил(1-этокси-1,4-гексадиенил)фосфония. Найдено %: С 58,88; Н 10,00; Р 6 80; Вг 19,50. $C_{20}H_{40}POBr$. Вычислено %: С 58,96; Н 9,82; Р 7,61; Вг 19,65. В ИК спектре найдены полосы поглощения, характерные для α,β-непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 $см^{-1}$), замещенной двойной связи (1655 $см^{-1}$) и эфирной С—О—С группировки (1100—1200 $см^{-1}$).

Взаимодействие аддукта А с бромистым пропаргилом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта (2*г* (0,01 моля) трибутилфосфина, 0,7 *г* (0,01 моля) этоксиацетилена) и 1,2 *г* (0,01 моля) бромистого пропаргила получено 3,5 *г* (89,51%) смеси бромистого трибутил(1-этокси-1-пентен-4-ин)илфосфония и бромистого трибутил(1-этокси-1-пентен-3-ин)илфосфония. Найдено %: С 59.60; Н 10,00; Р 8,00; Вг 21,05. $C_{19}H_{36}POBr$. Вычислено %: С 58,31; Н 9,20; Р 7,92; Вг 20,46. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β-непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 $см^{-1}$), моно- и дизамещенных ацетиленовых групп (2115, 2220 $см^{-1}$) и эфирной группировки (1100—1230 $см^{-1}$).

Хлористый трибутил(1-этокси-3-фенил-1-пропен)илфосфоний. Из аддукта А (1 *г* (0,005 моля) трибутилфосфина, 0,35 *г* (0,005 моля) этоксиацетилена) и 0,6 *г* (0,005 моля) хлористого бензила получено 1,6 *г* (80%) хлористого трибутил(1-этоксивинил-3-фенил-1-пропен)илфосфония. Найдено %: С 68,76; Н 9.51; Р 7,11; Cl 8,10. $C_{23}H_{40}POCl$. Вычислено %: С 69,25; Н 10,03; Р 7,77; Cl 8,90. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для бензольного кольца (1590 $см^{-1}$), α,β-непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 $см^{-1}$) и С—О—С эфирной группировки (1100—1230 $см^{-1}$).

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՖՈՍՖԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԼԿՕՔՍԻԱՑԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

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

Ցույց է տրված, որ երրորդային ֆոսֆինները ալկօքսիացետիլենների հետ փոխազդելիս առաջացնում են արգասիքներ, որոնք մի շարք էլեկտրոֆիլների հետ ռեակցիայի մեջ են մտնում իբրև β-ածխածնի ատոմի վրա բացասական լիցք կրող երկբևեռ միացություններ։

INTERACTION OF TERTIARY PHOSPHINES WITH ALKOXYACETYLENES

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

It has been shown that adducts are formed witch further react as bipolar compounds, in which the negative charge is located on the β-carbon atom, when tertiary phosphines interact with alkoxyacetylenes. A few reactions of the obtained adducts have been realized with electrophilic reagents.

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. F. Arens, J. G. Bouman, Miss D. H. Koerts*, Rec. trav. chim., 74, 1040 (1955).
2. *H. Hoffmann*, Chem. Ber., 94, 1331 (1961).
3. *М. Л. Петров, В. Г. Салищев А. А. Петров*, ЖОХ, 44, 2107 (1974).
4. *А. М. Торгомян, Р. А. Хачатрян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян*, Арм. хим. ж., 30, 596 (1974).