

УДК 546.18+547.315.1

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ЧЕТВЕРТИЧНЫМ
 ФОСФОНИЕВЫМ СОЛЯМ С α -АЛЛЕНОВОЙ ГРУППИРОВКОЙ

Ж. А. АКЛЯН, Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

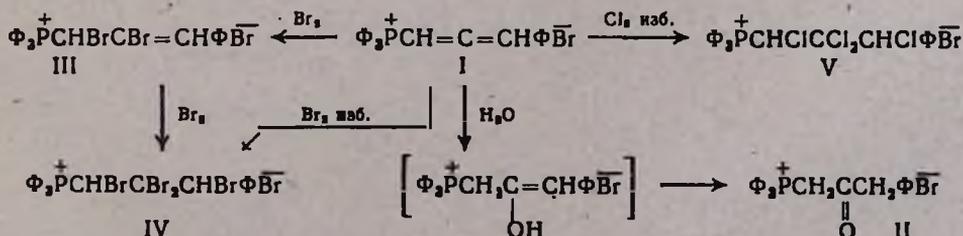
Поступило 17 VII 1979

Установлено, что присоединение брома к соли трифенил(3-фенил-1,2-пропадиенил)-фосфония происходит по α,β -непредельной связи фосфониевого комплекса. Найдено, что замена γ -фенильного заместителя на изопропенильный в четвертичных фосфониевых солях с α -алленовой группировкой не оказывает заметного влияния на ход реакций нуклеофильного присоединения.

Библ. ссылок 2.

В предыдущих сообщениях нами было описано присоединение ряда нуклеофилов к бромистой соли трифенил(3-фенил-1,2-пропадиенил)-фосфония (I). Было установлено, что во всех случаях реакция происходит по α,β -непредельной связи фосфониевого комплекса [1, 2].

В продолжение этих исследований в настоящей работе установлено, что при нагревании I гидратируется водой в II, а также легко реагирует с такими электрофилами, как галогены. Взаимодействие I с эквимольным количеством брома в бензоле при комнатной температуре привело к образованию индивидуального аддукта (по ТСХ) III, содержащего, согласно данным ИК спектра, двойную связь в β,γ -положении к фосфору (поглощение в области 1663 см^{-1}). Полученные данные свидетельствуют о том, что в реакции присоединения брома, как и в случае нуклеофилов, участвует α,β -непредельная связь алленовой группировки. Дальнейшим присоединением брома к соли III был получен соответствующий насыщенный тетрабромид IV, образование которого имело место и при непосредственном взаимодействии I с избытком брома. Аналогично реакция I с избытком хлора в хлороформе привела к насыщенному тетрахлориду V.

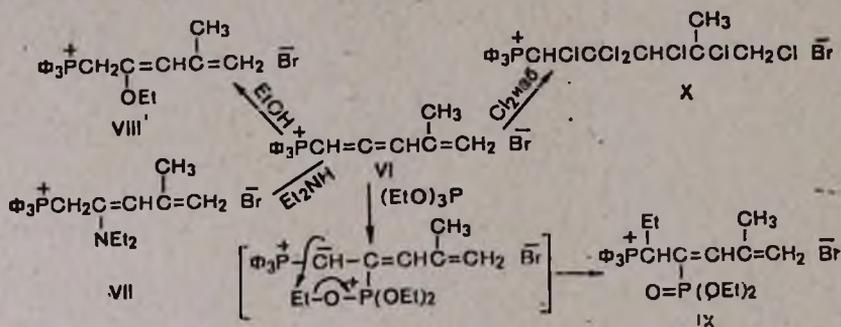


Нами осуществлены также некоторые реакции присоединения к бромистой соли трифенил(3-изопропенил-1,2-пропадиенил)фосфония (VI).

Можно было предположить, что из-за наличия изопропенильной группы в соли VI в отличие от I алленовая система будет не единственным центром атаки, что приведет к протеканию параллельных реакций. Однако поставленные опыты показали, что диэтиламин и этиловый спирт присоединяются исключительно к α,β -непредельной связи соли VI с образованием соединений с сопряженной диеновой группировкой. По той же α,β -непредельной связи происходит реакция с триэтилфосфитом, включающая в себя атаку реагента по β -углеродному атому с последующей перегруппировкой типа Арбузовской.

Таким образом, замена γ -фенильного заместителя на изопропенильный в четвертичных фосфониевых солях с α -алленовой группировкой не оказывает заметного влияния на ход реакций нуклеофильного присоединения.

Взаимодействием VI с избытком хлора был получен гексахлорид X.



Чистота полученных продуктов установлена с помощью ТСХ, строение—по данным элементного анализа и ИК спектров.

Экспериментальная часть

ТСХ проводилась на силуфоле в системе растворителей — изобутиловый спирт: вода: уксусная кислота, 2:1:1.

Бромистый трифенил(3-фенилпропанон-2-ил)фосфоний (II). Раствор 1 г (0,0018 моля) соли I и тройного мольного количества воды в 15 мл N,N-диметилформамида кипятится в течение 12 час. Жидкость была удалена в вакууме, остаток растворен в 15 мл дихлорметана и высушен над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 0,9 г (87,5%) соли II. Т. пл. 210—212°. Найдено %: С 68,50; Н 4,74; Р 6,16. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{PBrO}$. Вычислено %: С 68,21; Н 5,05; Р 6,52. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1715 (C=O), 1590 (бенз. кольцо). Соль II не дает депрессии температуры плавления с известным образцом.

Бромистый трифенил(3-фенил-1,2-дибром-2-пропенил)фосфоний (III). К раствору 1 г (0,0018 моля) соли I в 20 мл хлористого метилена прибавлено эквимольное количество брома. Сразу началась реакция с саморазогреванием. Хлористый метилен был удален в вакууме, остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 1,05 г (81%) соли III. Найдено %: С 52,40; Н 3,57; Р 4,77. $C_{27}H_{22}PBr_3$. Вычислено %: С 52,51; Н 3,56; Р 5,02. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (бенз. кольцо), 1663 (C=C).

Бромистый трифенил(3-фенил-1,2,2,3-тетрабромпропил)фосфоний (IV). а). К раствору 1 г (0,0018 моля) соли I в 10 мл хлористого метилена прибавлено тройное мольное количество брома. Сразу началась реакция с саморазогреванием. Хлористый метилен был удален в вакууме. Остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 1,43 г (90,5%) соли IV. Т. пл. 74—76°. Найдено %: С 41,85; Н 2,86; Р 4,00. $C_{27}H_{22}PBr_5$. Вычислено %: С 41,69; Н 2,83; Р 3,98. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (бенз. кольцо).

б). К раствору 1 г соли III в 10 мл хлористого метилена прибавлено двойное мольное количество брома. После аналогичной обработки, получено 1,1 г (88%) соли IV, не дающей депрессии температуры плавления с образцом, полученным в предыдущем опыте.

Бромистый трифенил(3-фенил-1,2,2,3-тетрахлорпропил)фосфоний (V). В раствор 1 г (0,0018 моля) соли I в 20 мл хлороформа пропущен избыток хлора. Хлороформ был удален, остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 1,06 г (85%) соли V. Найдено %: С 54,02; Н 3,80; Р 5,23. $C_{27}H_{22}PBrCl_4$. Вычислено %: С 54,09; Н 3,67; Р 5,17. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (бенз. кольцо).

Бромистый трифенил(3-изопропенил-2-диэтиламино-2-пропенил)фосфоний (VII). К раствору 1,3 г (0,003 моля) бромистого трифенил(3-изопропенил-1,2-пропадиентил)фосфония (VI) в 5 мл N,N-диметилформамида прибавлено тройное мольное количество диэтиламина. Сразу началась реакция с саморазогреванием. Для завершения реакции раствор нагревался на кипящей водяной бане 1 час. Растворитель был удален в вакууме, остаток последовательно промыт сухим бензолом и эфиром, высушен в вакууме. Получено 1,2 г (87%) соли VII. Найдено %: С 67,70; Н 6,80; Р 6,00; N 2,81. $C_{28}H_{33}PBr$. Вычислено %: С 68,01; Н 6,68; Р 6,27; N 2,83. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (бенз. кольцо), 1620 (сопр. дв. связь).

Бромистый трифенил(3-изопропенил-2-этокси-2-пропенил)фосфоний (VIII). Смесь 1 г (0,00238 моля) соли VI и 40 мл этилового спирта кипятилась в течение дня. Удалением спирта в вакууме и высушиванием остатка получен 1 г (90,9%) соли VIII. Найдено %: С 66,38; Н 5,87; Р 6,58. $C_{26}H_{28}POBr$. Вычислено %: С 66,80; Н 5,99; Р 6,63. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1585 (бенз. кольцо), 1620 (сопр. дв. связь).

Взаимодействие соли VI с триэтилфосфитом. Смесь 2 г (0,00475 моля) соли VI, 0,86 г (0,00475 моля) триэтилфосфита и 40 мл хлористого метилена кипятилась с обратным холодильником 6 час. После удаления растворителя остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме.

Получено 2,4 г (85,7%) соли IX. Найдено %: Br 13,38. $C_{30}H_{36}P_2O_3Br$. Вычислено %: Br 13,65. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (бенз. кольцо), 1620 (сопр. дв. связь), 1250 ($P=O$).

Бромистый трифенил(4-метил-1,2,3,4,5-гексахлорамил)фосфоний (X). В раствор 1 г (0,00238 моля) соли VI в 20 мл хлороформа пропущен избыток хлора. Хлороформ был удален, остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 1,17 г (87,3%) гигроскопичной соли X. Найдено %: C 45,20; H 3,52; P 4,76. $C_{24}H_{22}PBgCl_6$. Вычислено %: C 45,42; H 3,47; P 4,88. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1585 (бенз. кольцо).

**α -ԱԼԵՆԱՅԻՆ ԽՈՒՄՔ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ
ՖՈՍՖՈՆԻՆՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՄՈՒՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ**

ժ. Հ. ԱԲԼԻԱՆ, Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿԻԱՆ

Հաստատված է, որ բրոմը միանում է տրիֆենիլ(3-ֆենիլ-1,2-պրոպադիենիլ)ֆոսֆոնիումային աղի ֆոսֆոնիումային կոմպլեքսի α, β -կրկնակի կապին, ծույց է տրված, որ շորրորդային ֆոսֆոնիումային աղում γ -ֆենիլ խմբի փոխարինումը իզոպրոպենիլ խմբով չի ազդում նուսկեոֆիլ միացման ռեակցիայի ընթացքի վրա:

**SOME ADDITION REACTIONS OF QUATERNARY PHOSPHONIUM
SALTS CONTAINING α -ALLENIC GROUPS**

Zh. H. AKLIAN, R. H. KHACHATRIAN and M. H. INJIKIAN

It has been established that the addition of bromine to triphényl-(3-phenyl-1,2-propadienyl)phosphonium bromide occurs at the α, β -unsaturated bond of the phosphonium compound. It has been found that the substitution of the γ -phenylic group in the quaternary phosphonium salts by an isopropenylic one essentially exerts no influence on the course of the nucleophilic addition reactions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. А. Аклян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 461 (1976).
2. Ж. А. Аклян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 582 (1977).